

VŠB – Technická univerzita Ostrava

Univerzitní studijní program - Nanotechnologie



Disertační práce

**Aplikace organicky modifikovaného vermikulitu pro
sorpce znečišťujících látek**

(Application of organically modified vermiculite for sorption of pollutants)

Ing. Marcel Mikeska

Školitel: doc. Ing. Daniela Plachá, PhD.

Studijní program: Nanotechnologie

Ostrava, 2018

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora: **Ing. Marcel Mikeska**

Název disertační práce: **Aplikace organicky modifikovaného vermikulitu pro sorpce znečišťujících látek**

Název disertační práce anglicky: **Application of organically modified vermiculite for sorption of pollutants**

Fakulta: **Centrum nanotechnologií**

Studijní program: **Univerzitní studijní program Nanotechnologie**

Školitel: **doc. Ing. Daniela Plachá, PhD.**

Rok obhajoby: **2018**

Klíčová slova česky: jílové minerály, fylosilikáty, vermikulit, organojíly, sorpce

Klíčová slova anglicky: clay minerals, phyllosilicates, vermiculite, organoclay, sorption

Prohlášení

Prohlašuji tímto, že jsem disertační práci vypracoval samostatně. Veškerou literaturu a ostatní prameny, z nichž jsem čerpal, řádně cituji a uvádím v seznamu použité literatury.

Datum a podpis

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval doc. Ing. Daniele Plaché Ph.D za veškerou pomoc, odborné vedení, cenné rady a obrovskou trpělivost nejen při zpracování této disertační práce, ale za celé období mého doktorského studia. Dále bych rád poděkoval všem zaměstnancům Centra nanotechnologií za provedené analýzy nezbytné při vypracování této práce. V neposlední řadě pak patří zvláštní poděkování mé rodině a přátelům, kteří mě po celou dobu podporovali ve studiu.

Práce byla podpořena z projektů Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy: výzkumný záměr MSMT 6198910016; projekty SGS SP2014/93 SP2015/55, SP2016/65, SP2017/78.

Abstrakt

Disertační práce se zabývá přípravou a charakterizací modifikovaných forem vermikulitů a jejich využití při adsorpci organických látek z vodného prostředí. Hlavním cílem práce je studium sorpčních vlastností modifikovaných vermikulitů pro vybrané organické látky při využití kolonové sorpce a možnosti regenerace použitého sorbentu extrakční a termickou metodou. Bylo připraveno několik typů organicky modifikovaných vermikulitů, které byly charakterizovány metodou rentgenové práškové difrakční analýzy, infračervenou spektrometrií a analýzou obsahu fázového uhlíku. Takto připravené modifikované vermikulity byly využity k adsorpci vybraných organických látek při vsádkové a kolonové sorpci v laboratorních podmínkách. Následovně byly použity při adsorpci organických látek z kontaminovaných vod na reálných lokalitách při aktivním sanačním zákroku. Techniky regenerace byly zkoumány u sorbentů, jež byly použity při adsorpci organických látek z průmyslové odpadní vody.

Klíčová slova: jílové minerály, vermikulit, organicky modifikovaný vermikulit, adsorpce, desorpce, regenerace.

Abstract

Dissertation thesis deals with the preparation and characterization of modified forms of vermiculite and their application as adsorbents of organic compounds from water. The main aim of the thesis is study of adsorption properties of modified vermiculites against chosen organic compounds in fix bed column adsorption and possibilities of regeneration by extraction and thermal method. Several types of organically modified vermiculite was prepared and characterized by x-ray powder diffraction, infrared spectrometry and phase carbon analysis. Prepared modified vermiculites were used as adsorbents of chosen organic compounds in batch adsorption and fix bed column adsorption in laboratory conditions. Subsequently were also used as adsorbents of organic compound from contaminated water on real sites in active remediation process. Regeneration technics were studied on spent adsorbents used for adsorption of organic compounds from industrial waste water.

Key words: clay minerals, vermiculite, organically modified vermiculite, adsorption, desorption, regeneration.

Seznam zkratek

AIPEA - Association Internationale Pour l'Étude des Argiles

CEC - Kationová výměnná kapacita

CMS - Clay Minerals Society

BDTDA- Benzyldimethyltetradecylamonium bromid

BDMHDA- Benzyldimethylhexadecylamonium bromid

BTEA- Benzyltriethylamonium bromid

BTMA- Benzyltrimethylamonium bromid

HDP - Hexadecylpyridinium bromid

HDTMA - Hexadecyltrimethylamonium bromid

K_{OW} – Rozdělovací koeficient n-octanol/voda

MMT - Montmorillonit

ODTMA- Octadecyltrimethylamonium bromid

TBA - Tetrabutylamonium bromid

TEA- Tetraethylamonium bromid

TMA - Tetramethylamonium bromid

TPMA- Tetramethylfenylamonium bromid

VMT - Vermikulit

Obsah

ÚVOD.....	13
1. TEORETICKÁ ČÁST.....	14
1.1. Obecná charakteristika jílových minerálů	14
1.1.1. Fylosilikáty	14
1.1.1.1. Skupina vermikulitu	17
1.2. Interkalace jílových minerálů.....	20
1.2.1. Interkalace organických látek	21
1.2.1.1. Interkalace organickými kationy.....	21
1.2.1.2. Interkalace vermikulitu organickými kationy s krátkými a dlouhými uhlovodíkovými řetězci	22
1.3. Využití organojílů při sorpci organických látek.....	22
1.3.1. Adsorpce aromatických organických látek.....	22
1.3.2. Adsorpce fenolických látek (fenol a jeho deriváty)	24
1.3.3. Adsorpce pesticidů a herbicidů	26
1.3.4. Adsorpce farmaceutických látek.....	26
1.4. Teorie vsádkové adsorpce.....	27
1.4.1. Kinetika adsorpce.....	28
1.4.2. Adsorpční modely	29
1.5. Teorie dynamické sorpce	30
1.5.1. Faktory ovlivňující dynamickou sorpci.....	31
1.5.2. Průběh sorpce v náplňových kolonách.....	31
1.5.3. Výpočet parametrů pro dynamickou sorpci.....	32
1.5.4. Matematické modelování procesů adsorpce v koloně.....	34
1.6. Regenerace použitých organojílů	36
1.6.1. Chemická extrakční/desorpční metoda	36

1.6.2. Termická desorpční metoda.....	37
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
2.1. Použité chemikálie a materiál	40
2.1.1. Charakterizace fenol-čpavkové vody	41
2.1.2. Charakterizace odpadních kontaminovaných podzemních vod na reálné lokalitě PARAMO a.s., Kolín	41
2.1.3. Charakterizace odpadních kontaminovaných podzemních vod na reálné lokalitě Synthesia a.s. Pardubice	42
2.2. Použitý materiál.....	43
2.3. Použité přístroje.....	43
2.4. Příprava modifikovaných forem vermikulitů	44
2.4.1. Příprava Na-vermikulitu Palabora.....	44
2.4.2. Příprava modifikovaného vermikulitu Palabora organickými amoniiovými kationy	45
2.4.3. Příprava Na-vermikulitu Brazílie	47
2.4.4. Příprava modifikovaného vermikulitu Brazílie organickými amoniiovými kationy	47
2.5. Charakterizace organicky modifikovaných vermikulitů	48
2.6. Testy sorpčních vlastností organicky modifikovaného vermikulitu	49
2.6.1. Vsádková adsorpce vybraných látek	49
2.6.2. Vsádková adsorpce organických látek z fenol-čpavkové vody	53
2.6.3. Dynamická adsorpce vybraných látek.....	54
2.6.4. Dynamická adsorpce organických látek obsažených v kontaminované podzemní vodě na reálné lokalitě PARAMO a.s. Kolín (pilotní zkouška č. 1)	59

2.6.5.	Dynamická adsorpce organických látek obsažených v kontaminované podzemní vodě na reálné lokalitě Synthesia a.s. Pardubice (pilotní zkouška č. 2).....	60
2.7.	Vyhodnocení testu sorpčních vlastností pomocí GC/MS	60
2.7.1.	Extrakce organických látek z vodného roztoku	61
2.7.2.	Podmínky analýzy GC/MS	61
2.8.	Vyhodnocení testu sorpčních vlastností pomocí UPLC/DAD	61
2.8.1.	Extrakce organických látek na pevnou fázi (Solid phase extraction)	62
2.8.2.	Podmínky analýzy UPLC/DAD	62
2.9.	Techniky regenerace použitého sorbentu	63
2.9.1.	Regenerace za použití rozpouštědel	63
2.9.2.	Termická regenerace	63
3.	VÝSLEDKY A DISKUZE	64
3.1.	Charakterizace modifikovaného vermikulitu Palabora	64
3.1.1.	Charakterizace monoionní formy Na-Vermikulitu	64
3.1.2.	Charakterizace BTMA-vermikulitu	65
3.1.3.	Charakterizace HDP-vermikulitu	69
3.1.4.	Charakterizace HDTMA-vermikulitu	73
3.1.5.	Charakterizace TBA-vermikulitu	76
3.1.6.	Charakterizace TMA-vermikulitu	78
3.2.	Charakterizace modifikovaného vermikulitu Brazílie	81
3.2.1.	Charakterizace monofonní formy Na-vermikulitu	82
3.2.2.	Charakterizace HDTMA-vermikulitu	83
3.3.	Testy sorpčních vlastností modifikovaných forem vermikulitů	86
3.3.1.	Vsádková adsorpce vybraných látek	86

3.3.2.	Zhodnocení adsorpční účinnosti modifikovaných forem vermikulitů při vsádkové adsorpci	95
3.3.3.	Vsádková sorpce organických látek z fenol-čpavkové vody.....	96
3.4.	Dynamická adsorpce vybraných látek	98
3.4.1.	Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 1	99
3.4.2.	Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 2	99
3.4.3.	Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 3	99
3.4.4.	Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 4	100
3.4.5.	Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 5	111
3.4.6.	Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 6	122
3.4.7.	Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 7	132
3.4.8.	Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 8	142
3.4.9.	Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 9	152
3.4.10.	Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 10.....	156
3.4.11.	Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 11.....	160
3.4.12.	Hodnocení dynamické adsorpce vybraných látek na jednotlivé typy modifikovaných forem vermikulitů.....	164
3.5.	Výsledky dynamické adsorpce organických látek z kontaminovaných podzemních vod na reálné lokalitě PARAMO a.s. Kolín (pilotní zkouška č. 1)	170
3.6.	Výsledky dynamické adsorpce organických látek z kontaminovaných podzemních vod na reálné lokalitě Synthesia a.s. Pardubice (pilotní zkouška č. 2).....	171
3.7.	Techniky regenerace použitého sorbentu	172
3.7.1.	Regenerace za použití vybraných rozpouštědel.....	172
3.7.2.	Termická regenerace	175
4.	ZÁVĚR.....	181

5.	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	186
6.	SEZNAM OBRÁZKŮ	194
7.	SEZNAM TABULEK.....	201
8.	PUBLIKAČNÍ ČINNOST	205
9.	PŘÍLOHY	209

ÚVOD

Využitím jílových minerálů a jejich modifikovaných forem v různých aplikacích se dlouhodobě zabývá řada významných vědeckých pracovišť. Významnou vlastností jílových minerálů z hlediska využití je mimo jiné schopnost adsorpce jiných molekul. Přírodní jílové minerály mají hydrofilní vlastnosti a obecně je známo, že adsorbují polární molekuly. Jednoduchou modifikací na bázi iontové výměny spojenou se zavedením organických kationů s různě dlouhými uhlíkatými řetězci do jejich struktury dochází k výrazné změně jejich adsorpčních vlastností a účinnost se dále rozšiřuje na látky nepolární povahy, např. na organické sloučeniny, které se v životním prostředí výrazně projevují jako toxické znečišťující látky s negativními vlivy na živé organismy. Modifikace jílových minerálů pomocí různých organických sloučenin, zejména kvartérních amoniových solí, tak hraje důležitou roli při posilování vlastností těchto materiálů, což přitahuje velkou pozornost odborné veřejnosti. Výsledný získaný materiál má velký potenciál při uplatnění v environmentálních aplikacích, jako je čištění odpadních vod, odstranění starých ekologických zátěží a imobilizaci znečišťujících látek v životním prostředí.

Převážná většina studií zaměřených na využití modifikovaných jílových minerálů pro sorpce organických látek se zabývá hlavně skupinou smektitů a to s využitím vsádkového typu sorpce. Téma této disertační práce se zaměřuje na využití doposud z hlediska sorpčních procesů méně studovaného modifikovaného vermikulitu pro adsorpci organických látek s využitím dynamické (průtokové nebo kolonové) sorpce. Významnou část tvoří rovněž studium možnosti využití nebo likvidace použitého sorbentu.

Cíle disertační práce:

- 1) Studium sorpčních vlastností modifikovaných vermikulitů pro vybrané látky při využití kolonové sorpce
- 2) Studium možnosti regenerace použitého sorpčního materiálu na bázi modifikovaného vermikulitu extrakční metodou
- 3) Studium možnosti regenerace použitého sorpčního materiálu na bázi modifikovaného vermikulitu termickou metodou

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1. Obecná charakteristika jílových minerálů

Obecně platí, že jíl je *směsný přírodní materiál, který je plastický při přiměřeném obsahu vody, primárně složený z jemně zrnitých minerálů a ztvdne při vysušení nebo vypálení* [1].

Jemně zrnité minerály přítomné v jílech lze rozdělit do dvou následujících skupin [1]:

1. Jílové minerály – mezi které patří zejména fylosilikáty, ale i další minerály, jako jsou například minerály skupiny alofánu, nebo některé hydroxidy, oxy-hydroxidy nebo oxidy, které dávají jílu plasticitu. Uvedené látky bývají pouze minoritními složkami jílu.
2. Doprovodné minerály – minerály, které mohou být v jílech obsaženy, ale nepatří mezi výše uvedené jílové minerály.

Křemičitany (silikáty) jsou nejvýraznější kategorií jílových minerálů, a to jednak vzhledem k počtu jejich druhů, a rovněž vzhledem k celkovému zastoupení v zemské kůře. Jsou složeny převážně z křemíku a kyslíku, tedy ze dvou nejrozšířenějších prvků v zemské kůře [1,2].

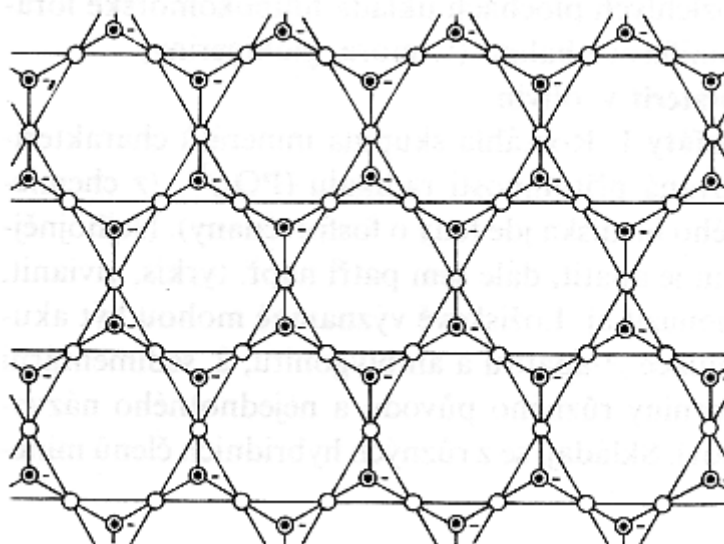
Pokud by bylo možné k této skupině silikátů připojit i křemen, mají křemičitany v zemské kůře asi 95% zastoupení. Silikáty jsou velmi zastoupeny i v mnohých ložiscích užitkových minerálů a to často jako doprovodné minerály, a také jako nositelé vzácných kovů (Zn, Li, Ni, Cs, Rb, U).

Mnohé křemičitany jsou také cennými užitkovými nekovovými minerály (kaolín, hlínky a živce), mohou se stát surovinami pro ohnivzdorné výrobky, keramiku a mohou být používány jako stavební hmoty. Podle Weisse a Kužvarta (2005) bývají jednou z hlavních součástí jílu fylosilikáty, tedy silikáty s vrstevnatou strukturou [3]. V následující části bude věnována pozornost fylosilikátům, zejména vermikulitu.

1.1.1. Fylosilikáty

Fylosilikáty jsou vrstevnaté silikáty. Jednotlivé vrstvy jsou tvořeny základními koordinačními polyedry (obrázek 1), a to tetraedry $[TO_4]^{m-}$ a oktaedry $[MA_6]^{n-}$, které tvoří strukturu fylosilikátů. T ve strukturním vzorci označuje ústřední kationy tetraedrů, s nejčastěji

se vyskytujícími Si^{4+} , případně Al^{3+} . Centrální kationy a anionty oktaedru jsou označeny jako M a A. Tetraedry i oktaedry nejsou ve fylosilikátech uspořádány pravidelně – ve strukturách dochází k různým deformacím [3,4].



Obrázek 1: Vrstevní struktura vznikla uspořádáním tetraedrů ve vrstvách - $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_{n4^-}$. Zdroj: <http://www.geology.cz/> (2007).

Vazby mezi křemíkem a kyslíky v tetraedrech jsou pevné, zatímco mezi jednotlivými vrstvami tetraedrů jsou slabé. Tyto slabé vazby způsobují, že fylosilikáty mají dokonalou štěpnost rovnoběžně s vrstvami tetraedrů [3,4].

Z hlediska celkové struktury se rozlišují tzv. planární fylosilikáty, ve kterých jsou sítě tetraedrů skutečně rovinné (např. slídy, kaolinit) a neplanární fylosilikáty, ve kterých je periodicitu vrstev narušována nebo jsou vrstvy ohnuté, případně cylindricky stočené (např. antigorit, chrysotil). Dále budou rozebírány pouze planární, které jsou dle Weisse a Kužvarta (2005) definovány jako *fylosilikáty, jenž obsahují spojitě dvojrozměrné sítě tetraedrů se složením $T_2\text{O}_5$ ($T = \text{Si}, \text{Al}, \dots$), kde jsou tetraedry vzájemně spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů* [3]. Sítě tetraedrů jsou propojeny se sítěmi oktaedrů sdílením aniontů, čímž vytvářejí vrstvy. Sítě tetraedrů, které jsou mezi sebou spojeny například skupinami kationů nebo vodíkovými vazbami, vytváří základní jednotku struktury. Mezi dvěma takovými vrstvami je prostor - tzv. mezivrstev, jenž obsahuje mezivrstevní materiál. Ten může být tvořen souborem iontů, atomů

nebo jejich hydratovaných forem, koordinačních polyedrů či jejich sítí umístěných v mezivrstvách [3,4].

Tetraedrická síť

Dvojměrně periodické sítě tetraedrů mají v idealizovaném případě hexagonální symetrii. Tetraedry jsou spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů.

Oktaedrická síť

Síť oktaedrů je dalším základním stavebním prvkem struktury fylosilikátů. Oktaedry spolu sdílejí nejen vrcholy, ale i polovinu hran. Centrální pozice oktaedrů v síti mohou být obsazeny stejnými, ale i různými kationy v jednom konkrétním fylosilikátu. Mohou také zůstat i neobsazené (vazebné). Dle obsazení nebo neobsazení centrální pozice kationy (zjištěno dle chemické analýzy) lze dále oktaedrické sítě dělit na [3]:

- trioktaedrickou síť – ve které jsou všechny oktaedrické pozice obsazeny kationy,
- dioktaedrickou síť – ve které jsou dvě ze tří pozic obsazeny kationy a třetí je vakantní,
- monooktaedrickou síť – ve které jsou naopak dvě pozice vakantní a třetí je obsazena kationy.

Fylosilikáty jsou rozděleny do několika skupin podle typu vrstev a náboje na vrstvě, viz tabulka 1.

Významnou vlastností fylosilikátů je schopnost příjmu velké organické molekuly, polymerů nebo velkých komplexních iontů do jejich krystalové struktury. Tím vznikají syntetické struktury s fyzikálně chemickými vlastnostmi odlišnými od původního minerálu. Rozsah jejich průmyslového použití je velmi široký. Využívají se v keramice, gumárenství, farmacii, kosmetice, stavebnictví, papírenství a při výrobě plastů.

Tabulka 1: Rozdělení fylosilikátů [5].

Skupina fylosilikátu	Typy vrstev	Náboj vrstev	Zástupci
Skupina serpentinu-kaolinitu	Vrstvy typu 1:1	Obvykle $x = 0$	Trioktaedrické- lizardit, nepouit Dioktaedrické- kaolinit, halloysit
Skupina mastku-pyrofylitu	Vrstvy typu 2:1	Obvykle $x = 0$	Trioktaedrické- mastek Dioktaedrické- pyrofylyt

Skupina slíd	Vrstvy typu 2:1	Obvykle $x = 0,6 - 1$	Trioktaedrické- biotit, flogopit Dioktaedrické- muskovit, illit
Skupina křehkých slíd	Vrstvy typu 2:1	Obvykle $x = 1,8 - 2$	Trioktaedrické- clintonit Dioktaedrické- margarit
Skupina smektitů	Vrstvy typu 2:1	Obvykle $x = 0,2 - 0,6$	Trioktaedrické- hektorit Dioktaedrické- montmorillonit
Skupina vermikulitu	Vrstvy typu 2:1	Obvykle $x = 0,6 - 0,9$	Trioktaedrické- vermikulit Dioktaedrické- vermikulit
Skupina chloritů	Vrstvy typu 2:1 (2:1:1)	Variabilní	Tri- tri- chlorit-pennin Di- di- chlorit-donbasit Di- tri- chlorit-cookeit
Skupina pravidelně smíšených struktur	-	-	Hydrobiotit (biotit / vermikulit)

Využití modifikovaných jílových minerálů je možno rozdělit do čtyř kategorií [6]:

1. sorpční materiály a katalyzátory,
2. nosiče léčiv,
3. nové prvky v elektronice,
4. nové konstrukční materiály.

1.1.1.1. Skupina vermikulitu

Skupina vermikulitu představuje skupinu jílových minerálů, pro které je charakteristická vrstevnatá struktura. V přírodě se vyskytují jako šupinkovité agregáty (někdy se lze setkat i s velkými a dobře vyvinutými tabulkovitými krystaly) [3].

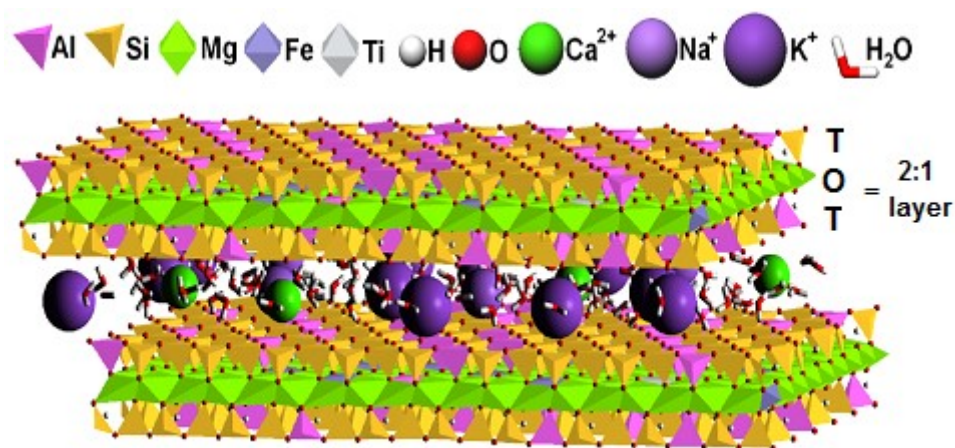
Minerály obsahují vrstvy typu 2:1, kdy oktaedrická síť sdílí aniony se dvěma okolními sítěmi tetraedrů. Náboj vrstev 2:1 se u vermikulitů obvykle pohybuje v rozmezí $x = 0,6 - 0,9$. V mezivrstvích jsou přítomny molekuly vody a hydratované vyměnitelné kationy. Hlavními prvky, které jsou přítomny v silikátových vrstvách, jsou Si, Al, Mg a O. Původní mezivrstevný kation lze vyměnit za jiný. Podle dominujícího mezivrstevného kationu jsou vermikulity nezřídka označovány předponou, která specifikuje charakter mezivrstevného kationu. Pokud je přírodní Mg-vermikulit dále modifikován kationy Ba^{2+} , jedná se o Ba-vermikulit [3,7–9].

Individuální vrstvy jsou od sebe izolovány jednou nebo dvěma vrstvami molekul vody, které jsou propojené s kationy například s Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ a H^+ . Vrstvy jsou laterálně

(tedy bočně) rozlehlé vůči síle základní vrstvy 1 nm. Termín „vermikulit“ se často užívá i pro silikáty, které jsou složeny z velké části z vermikulitových vrstev, ale také ze smíšených vrstev. Ty mohou zahrnovat vrstvy vermikulitu a různých fází hydro-slídy, jako například hydrobiotitu a hydroflogopitu a některých chloritan-vermikulitů, které lze označovat jako komerční vermikulit. Vermikulity se často nachází společně s jinými minerály. Jediným minerálem skupiny je vermikulit, který může mít trioktaedrickou nebo dioktaedrickou formu [3,7–9].

Vermikulit má obecný chemický vzorec $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)^{\text{IV}}(\text{Mg}_{3-y}\text{M}_y^{3+})^{\text{VI}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2, (x-y)/2 \text{Mg}^{2+}$, kde prvky v první kulaté závorce představují kationy tetraedrické vrstvy, prvky ve druhé kulaté závorce představují kationy oktaedrické vrstvy a prvky ve čtvrté závorce představují výměnné kationy v mezivrstvě [7]. Jeho chemické složení je poměrně kolísavé: 37-42 % SiO_2 , 10-13 % Al_2O_3 , 5-17 % Fe_2O_3 , 14-23 % MgO , 1-3 % FeO a 8-18 % H_2O . U přírodních vermikulitů je nejčastějším mezivrstevním výměnným kationem Mg^{2+} , jehož obsah může být zastoupen také K^+ , Li^+ , Ca^{2+} a dalšími [1]. Tvrdost vermikulitu se pohybuje mezi 1–1,5; hustota je obvykle mezi 2,3–2,7 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a štěpnost je dokonalá s nepravidelným lomem. Je nerozpustný ve vodě a organických rozpouštědlech [3,7–9].

Struktura vermikulitu (obrázek 2) je založená na trojvrstevných komplexech, jejichž oktaedrická síť může být dioktaedrická nebo trioktaedrická. Ve struktuře má oproti montmorillonitu větší zastoupení Al, který nahradil atomy Si, takže náboj na vrstvě v základní buňce dosahuje hodnot vyšších než 0,6, a tím u něj dochází k větší soudržnosti vrstev. Krystaly jsou šupinkovité, často pseudohexagonální. Vzniká hydrotermální a hypergenní přeměnou biotitu nebo Fe-flogopitu, případně muskovitu a hydromuskovitu, často se nachází vázaný s azbestem. Vzdálenost vrstev vermikulitu závisí na velikosti kationu a také na uspořádání molekul vody mezi vrstvami. Hodnota vzdálenosti vrstev (d_{001}) vermikulitu získaná pomocí metody práškové rentgenové difrakce se bude lišit v závislosti na složení výměnných iontů ve vrstvách [3,7–9].



Obrázek 2: Krystalografická struktura vermikulitu [10].

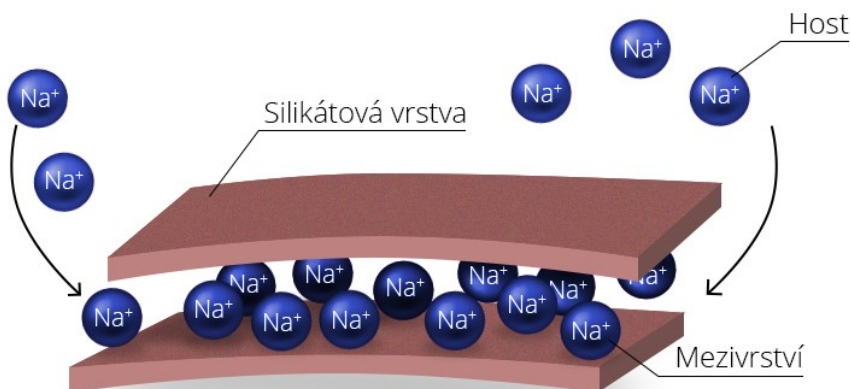
Barva vermikulitu bývá hnědá až žlutohnědá, zlatožlutá, někdy až bronzová, má matný lesk, který někdy může být až průsvitný, vryp bývá nazelenalý. Neobvyklé je jeho chování při zahřívání, pro které byl pojmenován (vermicularis - lat. červovitý): již při slabém zahřívání začíná ztrácet vodu a jeho objem se zvětšuje až na 20-50násobek původní hodnoty a z jednotlivých částic se stávají červovité, zprohýbané útvary. Takto expandovaný vermikulit má vynikající tepelně a zvukově izolační vlastnosti [11]. Expandovaný vermikulit našel využití ve stavebnictví vzhledem k jeho výborným zvukovým a tepelným izolačním vlastnostem, v keramickém průmyslu, jako plnivo v brzdových destičkách, v zahradnictví, pro pěstování hydroponických rostlin aj. V roce 2000 přesáhla světová produkce vermikulitu 500 000 tun (358 tis. tun - 2013, 281 tis. tun - 2014, 408 tis. tun - 2015 a 405 tis. tun - 2016) [12,13]. Mezi hlavní výrobce se řadí Brazílie, Čína, Jižní Afrika, Austrálie a Spojené státy americké. V České republice se vermikulity vyskytují například v lokalitě Letovice [12].

Vermikulity jsou ve své přírodní podstatě hydrofilní a nemají afinitu k nepolárním organickým látkám. V této formě mají výbornou schopnost sorpce pro kationy a polární molekuly, což je způsobeno vysokým měrným povrchem a negativním nábojem. Z toho důvodu mají vysokou tendenci adsorbovat anorganické kationy mnohem lépe než nepolární organické látky. Modifikaci jejich struktury dochází ke změně jejich vlastností a s přidáním kvartérních amoniových solí jejich hydrofilnost klesá, což zvyšuje jejich afinitu k nepolárním organickým látkám [7,8,14].

1.2. Interkalace jílových minerálů

Interkalace vermikulitu, podobně jako v případě jiných vrstevnatých minerálů, se provádí iontovýmennými reakcemi, kdy se kationy přítomné v mezivrstevném prostoru vyměňují, např. za kationy Na^+ a následovně jsou do mezivrstevných prostor zaváděny organické kationy (interkalace). Pojem interkalace v této studii představuje modifikaci struktury jílového minerálu vpravením cizích molekul či komplexů iontů (tzv. interkalantů) do mezivrstevných prostor. Interkalační reakce může probíhat při laboratorní teplotě a za normálního tlaku, při vyšších teplotách a tlacích nebo v mikrovlnném poli. Způsob provedení je dán vlastnostmi a vnitřní charakteristikou interkalantů. Interkalované molekuly z roztoku nebo plynné fáze difundují do hostitelské struktury v pevné fázi. Fyzikální a chemické vlastnosti výsledného interkalátu závisí na koncentraci a typu molekul a také na vhodné kombinaci těchto dvou materiálů. Probíhající proces interkalace bývá většinou chemicky nebo termálně reverzibilní. Interkalace jílových minerálů je cestou k syntéze nových materiálů, u kterých je možné cílenou změnou jejich fyzikálně chemických vlastností vytvořit materiály použitelné jako sorbenty, katalyzátory apod. [8,9,14,15].

Na obrázku 3 je zobrazena iontová výměna, kdy se do mezivrstevného prostoru jílového minerálu zavádějí kationy Na^+ .



Obrázek 3: Zavádění kationů Na^+ do mezivrstevné struktury jílového minerálu.

O interkalovaném materiálu lze hovořit pouze, pokud při samotné interkalaci dojde k oddálení jednotlivých silikátových vrstev, avšak jeho vrstevnatý charakter zůstane zachován. Naproti tomu, pokud je vrstevnatá struktura úplně porušena, jedná se o exfoliovaný (delaminovaný) jílový minerál. Jestliže jsou destičky řádně exfoliovány, dosahují tloušťky cca. 1 nm a mají příčný rozměr 30 - 50 nm [8,9,14,15].

1.2.1. Interkalace organických látek

Interakce organických látek a vermikulitu byly zkoumány mnoho let, i když ne v takovém rozsahu jako interakce smektitů. Dosavadní publikované práce přinesly důležité poznatky pro pochopení jejich mechanismů. Byly publikovány vynikající práce zahrnující organojílové komplexy včetně vermikulitu, jako např. Yariv [8], Bergaya [9] Weis [16], Mortland [17], Theng [18], Lagaly [19] a další.

Před vlastní interakcí vermikulitu s organickými látkami je minerál často saturován za použití Na^+ kationů [14,20,21], které mohou také nahradit kationy K^+ přítomné ve slídě nebo v interstratifikované vermikulitové slídě. Kationová výměna vyžaduje průnik organického kationu do mezivrstevné oblasti, kde nahradí anorganický kation připojený k interním povrchům.

Pro charakterizaci organovermikulitů jsou využívány rentgenová fluorescenční spektrometrie, rentgenová difrakční analýza, infračervená spektrometrie, nukleární magnetická resonance, diferenční termická analýza, plynová chromatografie, stanovení adsorpčních izoterem a další. Uvedené metody jsou používány k poskytnutí informace o typech vazeb, o molekulových interakcích v mezivrstevném prostoru, o povaze reakcí probíhajících na povrchu jílových minerálů a o mechanismu interakcí se silikátovým povrchem, residuální vodou a také mezi molekulami samotnými [8,14,22].

1.2.1.1. Interkalace organickými kationy

Organické kationy mohou být adsorbovány na vermikulit při výměně anorganických kationů vyrovnávajících strukturní negativní náboj na silikátové vrstvě. Spojení mezi organickými kationy a povrchem vermikulitu je v podstatě elektrostatické. Kromě toho, nastávají při procesu interkalace další interakce, jako například se tvoří vodíkové vazby mezi organickými kationy, které jsou protonovými dárce, a residuální vodou nebo kyslíkovými

rovinami vermikulitu, a dále také vznikají van der Walsové přitažlivé síly mezi povrchem minerálu a alifatickým zbytky [8,14,22].

1.2.1.2. Interkalace vermikulitu organickými kationy s krátkými a dlouhými uhlovodíkovými řetězci

Kvartérní amoniové organojíly se dělí na dvě skupiny v závislosti na struktuře organického kationu a mechanismu sorpce. První skupina, kterou lze nazvat adsorpční organojíly, zahrnuje jílové minerály, které obsahují amoniové ionty s krátkými uhlovodíkovými řetězci, jako například tetramethylamonium nebo trimethylbenzylamonium. Sorpce na tento typ organojílu je charakterizována Langmuirovým typem izoterem, které jsou běžně spojovány se specifickými sorpčními plochami. Druhá skupina, zvaná organofilní organojíly, je složena z jílových minerálů, které obsahují kvartérní amoniové ionty s dlouhými uhlovodíkovými řetězci, jako např. hexadecyltrimethylamonium nebo didodecyldimethylamonium. Sorpce na tuto skupinu organojílů je charakterizována lineárními izotermami přes široký rozsah koncentrací látek v roztoku [23].

Někteří autoři uvádějí, že sorpční organojíly s krátkými řetězci adsorbují neiontové organické látky mnohem efektivněji. Tento pohled je založen na studiích, převážně provedených s látkami o nižší molekulové hmotnosti, které nejsou silně hydrofobní. Bylo zjištěno, že sorpční kapacita organojílů s krátkými řetězci byla mnohem vyšší než u organojílů s dlouhými řetězci. Výsledky byly vysvětleny různými sorpčními mechanismy, kterými sorbenty přijímaly sorbáty [23].

1.3. Využití organojílů při sorpci organických látek

1.3.1. Adsorpce aromatických organických látek

Přibližně 35 miliónů tun aromatických organických látek bývá každoročně emitováno do životního prostředí využíváním produktů na bázi ropy [24]. Pro jejich odstranění se používá řada adsorbentů, zejména aktivní uhlí. Rovněž jsou v současné době využívány organojíly, zejména organojíly na bázi smektitů [25].

Boyd a Jaynes [26,27] studovali adsorpční chování organických látek ve vodném prostředí za použití několika organojílů (smektitu, vermikulitu, ilitu a kaolinitu), vytvořených interkalováním různých organických kationů. Při použití organojílů, interkalovaných velkými

organickými kationy, jako je např. hexadecyltrimethylamonium (HDTMA) nebo benzyldimethyltetradecylamonium (BDTDA), adsorpce benzenu a alkylbenzenů vzrostla. Adsorpci ovlivňoval také použitý jílový minerál, kdy nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití smektitu a vermikulitu. Na druhou stranu adsorpce aromatických uhlovodíků byla vyšší při použití organojílů s malými organickými kationy, jako je např. tetramethylamonium (TMA) nebo tetramethylfenylamonium (TPMA) v koncentraci odpovídající 100% CEC. Z uvedených studií vyplývá, že adsorpční chování organojílů je ovlivněno molekulární strukturou interkalovaných organických kationů a délkou uhlovodíkového řetězce.

Studie autorů Sheng et al. [28] prokázala, že neiontové organické látky, např. benzen, nitrobenzen, chlorbenzen, trichlorethylen, byly odstraněny s vysokou účinností použitím vrstevnatých silikátových jílových minerálů (montmorillonitu a ilitu) modifikovaných HDTMA v koncentraci odpovídající 100% CEC. Při porovnání organojílů s dlouhými a krátkými uhlovodíkovými řetězci, byly ty s dlouhými řetězci lepšími sorbenty pro neiontové organické látky než ty s krátkými řetězci [28]. Dle předchozí studie v závislosti na kvartérních amoniových solích použitých při modifikaci lze organojíly rozdělit do dvou kategorií:

1. adsorpční organojíly tvořené z relativně malých (TMA) kvartérních amoniových kationů,
2. organofilní jíly tvořené z monovalentních kvartérních amoniových kationů s dlouhými uhlovodíkovými řetězci.

Další studie uvádí, že adsorpce neiontových organických látek organofilními jílovými minerály tvořenými dlouhými alkylovými řetězci, např. HDTMA nebo BDTDA, je charakteristická relativně nízkým příjmem rozpuštěných látek, linearitou izoterem, rozdělovacím koeficientem K_{ow} a vztahem mezi K_{oc} a K_{ow} . Sorpce neiontových organických látek na organojíly, tvořené krátkými alkylovými řetězci, jako je např. TMA nebo TPMA, je charakteristická relativně silným příjmem rozpuštěných látek, izotermní nelinearitou, tvarovou selektivitou, povrchovým adsorpčním chováním a postupným nižším příjmem větších aromatických molekul [29].

Lineární adsorpce neiontových organických rozpuštěných látek byla rovněž popsána autory Su et al. [30]. Byly stanoveny adsorpční izotermy některých nepolárních látek s nízkou molekulovou hmotností (1,2,3-trichlorbenzen, lindan, fenanthren a pyren) a neiontových látek

(1,3-dinitrobenzen a 2,4-dinitrotoluen) z vodných roztoků, včetně vlivu teploty, iontové síly a pH na adsorpci.

Oyanedel-Craver et al. [31] popsali simultánní sorpci benzenu a kovů s využitím obou typů organojílů (HDTMA-bentonitu a BTEA-bentonitu). Pokles sorpční kapacity obou BTEA a HDTMA jílových minerálů naznačil, že během sorpce na oba organojíly nastala konkurence mezi kovy a organickými látkami. Mnohem větší konkurenční efekty byly pozorovány u BTEA-bentonitu v porovnání s HDTMA-bentonitem. Mechanismus a rozsah konkurenční sorpce u nepolárních látek a kovů byly ovlivněny použitými kvartérními amoniovými solemi, rozpustností a fyzikální strukturou nepolárních organických látek a koncentrací směsi látek v roztoku.

Některé studie ukázaly, že organojíly modifikované kationy HDTMA mohou být použity k sorpci nepolárních organických látek nejen z vodných fází, ale také těkavých organických látek, jako je chlorbenzen a trichlorbenzen, z fáze plynné. Tím se nabízí potenciální aplikace organobentonitů pro odstranění organických par z komínových a jiných plynů [32].

1.3.2. Adsorpce fenolických látek (fenol a jeho deriváty)

Přítomnost fenolu ve vodě způsobuje nepříjemnou chuť a zápach, a tento typ organického polutantu je považován za jednu z prioritních znečišťujících látek. Podle agentury pro ochranu životního prostředí USA (US EPA), jsou prioritními polutanty látky, které jsou již při malých koncentracích nebezpečné pro lidské zdraví a přírodní prostředí. Fenoly mohou být detekovány v podzemních vodách nebo odpadních vodách jako důsledek průmyslových aktivit, např. používání pesticidů, herbicidů, papíru, barev, výroby koksu a mnoha dalších [33]. V současnosti je nejčastěji aplikovaným sorbentem pro odstranění fenolu z odpadních a podzemních vod aktivní uhlí. Použití aktivního uhlí je však doprovázeno řadou nedostatků, jako jsou např. nutnost regenerace aktivního uhlí, mezičásticový odpor v adsorpčním procesu v praxi a vysoká cena výroby. Rytwo a Gonen [34] studovali sorpční vlastnosti organojílu pro organická barviva a environmentální polutanty (erythrosin-B a 2,3,4-trichlorfenol). Dle jejich závěrů byla jednou z hlavních výhod organojílů oproti aktivnímu uhlí rychlost adsorpce, která je důležitým faktorem v procesu čištění vod. Ze studie vyplývá, že organojíly jsou alternativním materiálem k aktivnímu uhlí.

Potenciál přírodního bentonitu pro adsorpci fenolu z vodných roztoků byl popsán Banatem [35]. Byly popsány hlavní faktory, které ovlivňují adsorpční účinnost organobentonitu. Ze studie vyplynulo, že adsorpční kapacita byla zvýšena při nízkém pH. Adsorpční charakteristiky fenolu a jeho chlorovaných kongenerů na organicky modifikovaný bentonit (obsahující TMA, HDTMA, BTEA, TEA nebo HDP kationy v množství odpovídajícímu 100% CEC) byly dále studovány Linem a Chengem [36] a výsledky z jejich studie jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Výsledky sorpcí fenolových látek dle studie S.H. Lin a M.J. Cheng [36].

Použitý minerál	Použitý surfaktant	Množství organického kationu	Adsorpční účinnost
Bentonit	TMA	100% CEC	40%
Bentonit	HDTMA	100% CEC	40%
Bentonit	BTEA	100% CEC	Přes 80%
Bentonit	TEA	100% CEC	25%
Bentonit	HDP	100% CEC	40%

CEC* - Kationová výměnná kapacita

Lawrence et al. [37] zkoumali adsorpci fenolu a 2,3,4-chlorfenolu z vody pomocí organojílů modifikovaných TMA a TMPA. Výsledky adsorpční kapacity ukázaly, že TMPA-smektit byl lepší adsorbent než TMA-smektit, který neadsorboval měřitelně žádnou z fenolických látek. Autoři studie předpokládali, že vysoký stupeň hydratace TMA kationu ve smektitu způsoboval menší velikost mezivrstevných pórů u TMA-smektitu než u TMPA-smektitů. Bylo také pozorováno, že TMPA-smektit byl velmi selektivní sorbent pro jednotlivé chlorované fenoly, fenol a 4-chlorfenol byly efektivně adsorbovány, zatímco adsorpce 2- a 3-chlorfenolů neproběhla. Lawrence et al. [37] odvodili závěr, že velikost a tvar molekul jsou silně zodpovědné za selektivní adsorpci TMPA-smektitu pro fenol a monochlorované fenoly. Mnoho autorů dále prozkoumalo účinek adsorpce fenolových látek na organojíly a naznačili, že adsorpce fenolových látek je ovlivněna koncentrací, rozpustností a hodnotou K_{ow} sorbatů, teplotou, časem kinetické reakce a uspořádáním kvartérních amoniových solí v mezivrstevném prostoru. Menší velikost částic organojílů, které mají větší plochu povrchu, nižší pH a vyšší teplotu podporují adsorpci více molekul fenolu. Míra odstranění fenolu se

zvyšuje při narůstající koncentraci sorbátů, zatímco procentuální adsorpce fenolu klesá s růstem koncentrace [34–37].

1.3.3. Adsorpce pesticidů a herbicidů

Neustále se zvyšující používání agrochemikálií vede k jejich uvolňování do životního prostředí, zejména do povrchových a podzemních vod. Tato kontaminace vede k negativním vlivům na životní prostředí a lidské zdraví. Organicky modifikované jílové minerály mohou být využívány jednak k sorpci těchto látek, a tím k jejich eliminaci, a jednak mohou být použity jako nosiče těchto agrochemikálií a zastávat funkci imobilizační složky, které umožňují jejich řízený vstup do prostředí. V práci Boyda a Brixie [38] byl využit organicky modifikovaný ODTMA-smektit pro imobilizaci linuronu (výrazně hydrofobní pesticid) a snížení mobility atrazinu a metalaxylu. Ve studii Hermosin a Cartiyosa [39] byly použity modifikované smektity jako nosiče perzistentních herbicidů betainu a dicamby. Ztráty vyloučením byly sníženy až na 10%. V práci Groismanové a dalších byl použit k adsorpci pesticidů bentonit modifikovaný surfaktanty TMA a ODTMA. Z výsledků vyplynulo, že ODTMA-bentonit má vůči pesticidům (atrazin, ametryn, prometryn, terbutryn, trifluralin a terbutyazin) vyšší adsorpční schopnost [39].

1.3.4. Adsorpce farmaceutických látek

V současné době patří mezi hlavní řešené problémy v životním prostředí výskyt farmaceutických produktů a prostředků pro osobní péči v povrchových a podzemních vodách [40]. Tyto látky, zahrnující antibiotika, endokrinní disruptory a veterinární léčiva, jsou spojovány s nepříznivými vlivy na lidské zdraví a na životní prostředí již ve stopových koncentracích. Mnohé studie prokázaly, že tyto látky nejsou zcela degradovány během obvyklého postupu čištění odpadních vod a mohou pronikat až do podzemních vod nebo se kumulovat ve vrchních vrstvách půdy. Organojily mohou být alternativou materiálů běžně používaných pro odstranění těchto látek z podzemních a povrchových vod [41].

Mezi farmaceutickými produkty, které vzbuzují největší obavy, jsou zmiňována hlavně antibiotika. Je to hlavně z důvodů, že jejich přítomnost v přírodním prostředí mění mikrobiální aktivitu, narušuje vlastní procesy čištění vod a vede k rezistenci mikroorganismů v prostředí. Studie T. Polubesové et al. [42] se zabývala odstraněním dvou antibiotik (tetracyklinu a sulfonamidu) pomocí vsádkové a kolonové sorpce na montmorillonit

modifikovaný BDMHDA (benzyldimethyl-hexadecylamonium). Ze závěru práce vyplývá, že BDMHDA-montmorillonit je velmi účinný pro odstranění obou látek (tetracyklinu a sulfonamidu) z vodného prostředí i v přítomnosti dalších organických látek. Ve srovnání s použitím aktivního uhlí byla zjištěná sorpční účinnost vyšší.

1.4. Teorie vsádkové adsorpce

Adsorpce má pro technologii vody mimořádný význam [43]. Adsorpce je proces, při kterém dochází ke kumulaci látek v plynném nebo kapalném stavu na povrchu (fázovém rozhraní) pevné látky na základě účinku mezipovrchových přitažlivých sil. Látka, která se adsorbuje, se nazývá adsorbát a látka, na jejíž povrch jsou částice adsorbovány, se nazývá adsorbent [43–47]. Rozlišují se dva druhy adsorpce, podle způsobu vazby částic k povrchu adsorbentu [43,47]:

- a) fyzikální adsorpce, jedná se o nespecifickou adsorpci, při které se uplatňují Van der Waalsovy přitažlivé síly mezi adsorbentem a adsorbáty, adsorbát si zachovává svou strukturu, adsorpční kapacita může být poměrně vysoká, neboť může dojít i k vícevrstevné adsorpci, díky slabým vazbám (disperzní síly, interakce mezi dipóly) může za určitých podmínek dojít k desorpci,
- b) chemisorpce, jedná se o specifickou adsorpci, při které jsou molekuly adsorbátu k povrchu adsorbentu vázané chemickou vazbou, uplatněné síly jsou pevnější než v případě fyzikální adsorpce. Na povrchu adsorbentu se může adsorbovat pouze jedna vrstva, v závislosti na počtu aktivních míst. Jedná se o nevratnou reakci, při níž se uvolňuje teplo jako při exotermní chemické reakci. Reakce je na rozdíl od fyzisorpce poměrně pomalá, rychlost však exponenciálně roste s teplotou.

Při adsorpci se zvyšuje koncentrace přijaté látky na povrchu, čili fázovém rozhraní, a zároveň se snižuje povrchová energie systému. Vývoj adsorpce je určen adsorpční rovnováhou, která vymezuje maximální množství látky, které je za daných podmínek možné adsorbovat (sorpční kapacita adsorbentu), a také v jakém čase k tomuto ději dochází (rychlost či kinetika adsorpce). Jedná se tedy o závislost koncentrace rozpuštěné látky v kapalině či plynu na čase po přidání adsorbentu do prostředí. Množství látky rozpuštěné v roztoku postupně ubývá, a hromadí se na povrchu tuhé fáze. Po dosažení rovnováhy v systému zůstává koncentrace stabilní [45,48].

V případě roztoků závisí množství látky, které je adsorbováno, na vlastnostech adsorbentu, rozpuštěných látek i rozpouštědla. Vrstva, která se adsorbuje při vzájemném kontaktu obou látek (kapalina, pevná látka) se uchytlí na povrchu pevné fáze, jelikož silové pole tuhé látky působí na molekuly kapaliny. Vzhledem k silovému poli, jež ovlivňuje všechny složky v roztoku, bude s afinitou rozpouštědla k adsorbentu rovnoměrně klesat adsorpce rozpuštěných látek [44,49].

Adsorpce může být molekulová nebo iontová, při kterých se adsorbují buď neutrální molekuly nebo naopak kationy či aniony v závislosti na charakteru povrchu (náboji) adsorbentu:

- a) Při iontové adsorpci se síly projevují na základě elektrické přitažlivosti, kdy s rostoucím počtem nábojů stoupá adsorbovatelnost. Dělí se na prostou iontovou a výměnnou iontovou adsorpci [44,49].
- b) Při molekulové adsorpci jsou na povrchu adsorbentu zachyceny neutrální molekuly. Zde mají vliv buď síly fyzikální anebo vznikají chemické vazby, to znamená, že se jedná o fyzikální sorpci nebo chemisorpci. Koncentrace látky je měřitelná nejprve před kontaktem s adsorbentem a poté po ustavení chemické rovnováhy [44,49].

Adsorbenty lze rozdělit na polární adsorbenty (silikagel, jílové minerály) či nepolární adsorbenty (aktivní uhlí, organicky modifikované jílové minerály). Polární adsorbenty lépe adsorbují polární látky, nepolární adsorbenty více adsorbují nepolární látky. Acidobazické vlastnosti závisí na hodnotě pH nulového bodu náboje a na hodnotě pH prostředí [43].

Dle Pittera [43] u organických nepolárních látek závisí adsorpční účinnost především na velikosti molekuly a její polaritě. Za kvantitativní míru polarity se považuje rozdělovací koeficient K_{ow} v referenčním systému 1-oktanol-voda, který je mírou lipofility (hydrofobity) dané látky. Čím je molekula větší a méně polární, tím snáze se sorbuje na sorbent nepolárního charakteru. Na výši adsorpce mají také významný vliv sterické vlastnosti sorbovaných látek.

1.4.1. Kinetika adsorpce

Kinetiku adsorpce lze vyjádřit jako časový průběh děje, při kterém dochází k adsorpci látky rozpuštěné v roztoku při kontaktu s pevným adsorbentem. Adsorpce na snadno dostupném povrchu je v případě fyzikální adsorpce velmi rychlá, v podstatě okamžitá, avšak

v případě chemisorpce jde o chemickou reakci, kde pro rychlost platí určité kinetické vztahy. Na výslednou rychlost tohoto děje mají pak vliv tyto jednotlivé pochody [45]:

- a) difuze k vnějšímu povrchu adsorbentu (vnější difuze),
- b) difuze póry k vlastnímu povrchu adsorbentu (vnitřní difuze),
- c) vlastní adsorpce.

1.4.2. Adsorpční modely

Adsorpční modely, též izotermy, definují závislost adsorbovaného množství na koncentraci rozpuštěné látky v roztoku za konstantní teploty. Pro adsorpci z roztoků obvykle vyhovuje Langmuirova či Freundlichova izoterma, případně, v případě velmi nízkých koncentrací adsorbátu, lineární izoterma [43].

Lineární model

Lineární model je omezen na popis adsorpčního děje při velmi nízkých počátečních koncentracích adsorbátů v roztoku. Většina adsorpčních procesů vykazuje závislost velmi blízkou lineární a model je vyjádřen pomocí vzorce [50]:

$$a = k \cdot c_r \quad (1)$$

a je množství adsorbované látky ($\mu\text{mol.g}^{-1}$),

c_r je koncentrace látky v roztoku po dosažení rovnováhy ($\mu\text{mol.dm}^{-3}$)

k je distribuční koeficient

Langmuirův model

Při použití tohoto modelu se předpokládá, že adsorbent má konečný počet homogenních center bez postranních interakcí a na povrchu adsorbentu se vytvoří monomolekulární vrstva adsorbátu a všechna aktivní místa na povrchu adsorbentu jsou rovnocenná. Odvození Langmuirovy izotermy lze provést na základě těchto předpokladů [50–52]:

- a) každé adsorpční místo na povrchu adsorbátu zachytí pouze jednu částici látky – vytvoří se pouze jedna vrstva,
- b) povrch adsorbátu je homogenní,
- c) adsorbáty se vzájemně neovlivňují.

Model Langmuirovy izotermy je vyjádřen pomocí následující rovnice:

$$a = a_{amax} \frac{b \cdot c_r}{1 + b \cdot c_r} \quad (2)$$

a je množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$]

c_r je rovnovážná koncentrace látky v roztoku [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]

a_{max} je maximální sorpční kapacita [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$]

b je rovnovážná konstanta [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

Freundlichův model

Freundlichova izoterma je nejstarším modelem, který zavádí heterogenitu adsorpčních míst a definuje míru závislosti teploty a tlaku na adsorpci na tuhém sorbentu. Je vyjádřena vztahem [50–52]:

$$a = k \cdot c_r^\beta \quad (3)$$

a je adsorpční kapacita [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$]

c_r je rovnovážná koncentrace látky v roztoku po dosažení rovnováhy [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]

k je distribuční koeficient [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

β je konstanta [$0 < n < 1$], která zavádí heterogenitu povrchu (čím větší hodnota, tím větší heterogenita)

1.5. Teorie dynamické sorpce

Při dynamické sorpci je sorbent v souvislém kontaktu s protékajícím roztokem (tzv. fix-bed adsorber). Průtok roztoku je kontinuální, což je hlavním rozdílem mezi dynamickou a vsádkovou sorpcí, kdy je sorbent ve styku s roztokem pouze po předem určenou dobu. Jedná

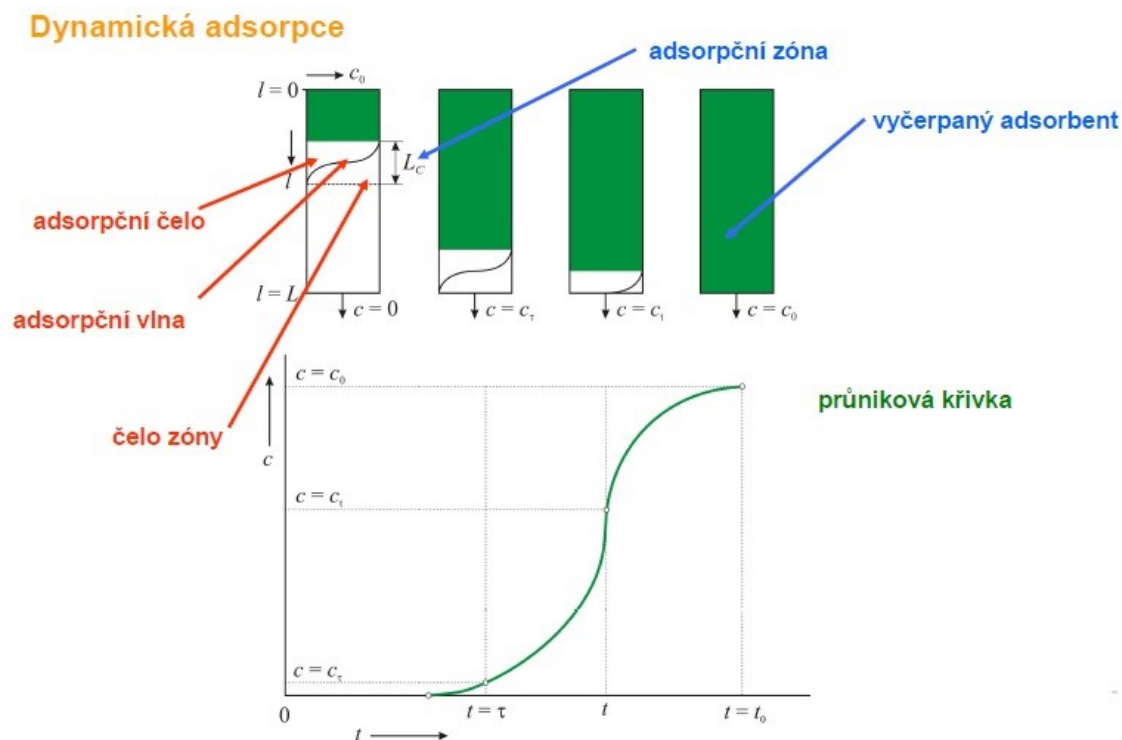
se většinou o kolonový systém, kdy kapalina interaguje se sorbentem nepřetržitě. Výhodou tohoto systému je především rychlost sorpce, kdy míra odstranění polutantu z roztoku podléhá aktuální koncentraci látky v čištěném roztoku - sorbent je při použití kolony kontinuálně ve styku s čerstvým roztokem [53–56].

1.5.1. Faktory ovlivňující dynamickou sorpci

U dynamické sorpce jsou nejdůležitějšími faktory ovlivňujícími její průběh: hodnota pH prostředí, množství a zrnitost sorbentu, výška náplňového lože sorbentu, počáteční koncentrace polutantu a průtoková rychlost, případně teplota. Tyto faktory ovlivňující dynamickou sorpci jsou výchozím údajem pro zvolení ideálního rozměru adsorbéru [53–56].

1.5.2. Průběh sorpce v náplňových kolonách

Roztok je přiveden do náplňové kolony a dále prostupuje vrstvou sorbentu. Část, kde dochází ke kontaktu roztoku s čerstvým sorbentem, se jmenuje adsorpční čelo, jenž není ostré - charakterizuje ho tzv. adsorpční vlna. Při počáteční fázi procesu je daný polutant nejefektivněji, a také nejrychleji, sorbován, a to především svrchními vrstvami sorbentu, kdy má roztok nejvyšší možnou koncentraci kontaminující látky (c_0). V nejvyšší části lože se nejprve adsorbuje největší množství iontů, než dojde k plné saturaci. Adsorpční kapacita sorbentu se snižuje ve směru proudu kapaliny. Roztok je dále odváděn k výpustnému ventilu. Postupně se koncentrace polutantu na výtoku zvyšuje (v čase $t=t_0$ je $c=c_0$), což značí postupné nasycení lože, to je signál k výměně či regeneraci sorbentu. Na následujícím obrázku je znázorněna průniková křivka dynamické adsorpce, jež vyjadřuje závislost koncentrace adsorbované látky v odtoku na čase [53–56].



Obrázek 4: Průniková křivka vyjadřující závislost koncentrace absorbátu v odtoku z kolony na čase [57].

1.5.3. Výpočet parametrů pro dynamickou sorpci

Pro lepší pochopení chování adsorbovaných látek vůči náplňové koloně a sorbentu lze využít matematická vyjádření. Pomocí experimentálních výsledků je možné vyjádřit výkon kolony, rovnováhu adsorpce (množství adsorbovaného kontaminantu) a maximální adsorpční výnos. Následující rovnice jsou využívány ke zhodnocení kontinuálního adsorpčního procesu.

Maximální adsorpční kapacita lože je vyjádřena následující rovnicí [58]:

$$q_{total} = Q \int_{t=0}^{t=t_0} (C_0 - C_t) dt \quad (4)$$

kde:

q_{total} maximální adsorpční kapacita lože (mg)

Q objemový průtok ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$)

C_0 vstupující koncentrace látky ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

C_t vystupující koncentrace látky (mg.l^{-1})

t_0 doba vyčerpání sorbentu (min)

Množství adsorbovaného kontaminantu na jednotku hmotnosti suchého sorbentu je vyjádřeno následující rovnicí[59]:

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{m} \quad (5)$$

kde:

q_{eq} množství adsorbovaného kontaminantu na jednotku hmotnosti (mg.g^{-1})

q_{total} maximální adsorpční kapacita (mg)

m hmotnost sorbentu v náplňové koloně (g)

Celkové množství látky prošlé náplňovou kolonou je vyjádřeno následující rovnicí [60]:

$$W_{total} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot t_{total}}{1000} \quad (6)$$

kde:

W_{total} celkové množství látky prošlé náplňovou kolonou (mg)

C_0 koncentrace kontaminantu vstupující do náplňové kolony (mg.l^{-1})

Q objemový průtok (ml.min^{-1})

t_{total} celková doba průtoku (min)

Maximální adsorpční výnos je vyjádřen následující rovnicí[60]:

$$Y = \left(\frac{q_{total}}{W_{total}} \right) \cdot 100 \quad (7)$$

kde:

Y	maximální adsorpční výnos (%)
q _{total}	maximální adsorpční kapacita (mg)
W _{total}	celkové množství látky prošlé náplňovou kolonou (mg)

1.5.4. Matematické modelování procesů adsorpce v koloně

Modelování procesů adsorpce a dynamického chování v náplňové koloně je popsáno z hlediska koncentrace roztoku v závislosti na čase, **tzv. průnikovou křivkou**. Tvar této křivky je určen vzhledem rovnovážné izotermie a je ovlivněn jednotlivými ději nejen v koloně, ale také v použitém sorbentu. Nejúčinnějšího výkonu lze dosáhnout, když je průběh znázorněné křivky co možná nejostřejší. Tvar průnikové, někdy též průlomové, křivky obecně záleží na kapacitě kolony s ohledem na množství přitékajícího polutantu [61].

Pro popis vývoje sorpčního procesu v kolonách se v laboratorních podmínkách uplatňuje několik kinetických modelů. Nejčastěji jsou užívány Thomasův, Yoon-Nelsonův a BDST (Bed Depth Service Time) model [62–69].

Thomasův model

Thomasův model je jedním z nejvíce obecných a používaných modelů pro odhad průběhu průnikových křivek a popis výkonu kolon. Thomasův model předpokládá žádnou či minimální axiální disperzi, při platném Langmuirově modelu sorpce – desorpce, z něhož Thomas vychází, čili míra hnací síly je podle reakční kinetiky druhého řádu reverzibilní a vnější a vnitřní difúze nebude limitujícím faktorem adsorpce. V následující rovnici je popsán linearizovaný tvar Thomasova modelu [62–64].

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_t} - 1\right) = \frac{k_{TH} \cdot q_0 \cdot m}{Q} - \frac{k_{TH} \cdot c_0}{Q} \cdot V \quad (8)$$

kde:

c ₀	počáteční koncentrace adsorbátu (mg.l ⁻¹)
c _t	výstupní koncentrace adsorbátu v daném okamžiku (mg.l ⁻¹)
k _{TH}	Thomasova rychlostní konstanta (ml.min ⁻¹ .mg ⁻¹)
q ₀	množství adsorbovaného polutantu (mg.g ⁻¹)

m	hmotnost adsorbentu (g)
Q	průtok (ml.min ⁻¹)
V	objem odpadní vody protečené kolonou (ml)

Yoon a Nelsonův model

Yoon a Nelson (1984) vyvinuli o něco jednodušší model, než byl ten předchozí, neboť nepočítá s fyzikálními vlastnostmi lože, typem adsorbentu a jeho vlastnostmi. Řeší zachycení koncentrací a průlom sorpce za předpokladu, že rychlost poklesu pravděpodobnosti sorpce (pro každou molekulu sorbátu) je úměrná pravděpodobnosti průniku sorbátu a jeho zachycení na sorbent. V následujícím vztahu je vyjádřen Yoon a Nelsonův model [63–65].

$$\ln \left(\frac{c_t}{c_0 - c_t} \right) = t \cdot k_{YN} - t(50\%) \cdot k_{YN} \quad (9)$$

kde:

k_{YN} Yoon a Nelsonova rychlostní konstanta (min⁻¹),

c_0 počáteční koncentrace adsorbátu (mg.l⁻¹)

c_t výstupní koncentrace adsorbátu v daném okamžiku (mg.l⁻¹)

t průnikový vzorkovací čas (min)

$t(50\%)$ čas potřebný k nasycení sorbentu z 50 % (min)

Model BDST

Tento model je široce používaný a vyplývá z Bohart-Adamsova modelu, který počítá s mírou adsorpce sorbátu a nevyužitých vazebných míst sorbentu, a zároveň vychází z teorie rychlosti reakce povrchu. To dává představu o účinnosti použité kolony a době průniku válcem kolony za konstantních provozních podmínek. Důležité je povědomí o čase, po který bude sorbent účinně sorbovat konkrétní množství látky, než bude potřeba jeho výměna nebo

regenerace. BDST model předpovídá v podstatě vztah mezi výškou lože (H) a provozní dobou (t) a je znázorněn v následující rovnici [64,66–69].

$$t = \frac{H \cdot N_0}{c_0 \cdot Q} - \frac{1}{c_0 \cdot k_A} \cdot \ln \left(\frac{c_0 - 1}{c_t} \right) \quad (10)$$

kde:

t čas – provozní doba (min)

N_0 sorpční kapacita lože (mg.l^{-1}),

c_0 počáteční koncentrace adsorbátu (mg.l^{-1})

c_t výstupní koncentrace adsorbátu (mg.l^{-1})

H hloubka lože (cm),

k_A rychlostní konstanta ($\text{l.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

Q průtok (ml.min^{-1})

1.6. Regenerace použitých organojílů

1.6.1. Chemická extrakční/desorpční metoda

Pro regeneraci použitých sorbentů mohou být používána organická rozpouštědla, která mají schopnost extrahovat adsorbované organické polutanty z organojílů [70]. Bouraada prokázal, že propan-2-on (aceton) prokazuje vysokou extrakční účinnost pro získání safraninu z hydrotalcitu modifikovaného aniontovým surfaktantem, aniž by došlo k jakékoliv změně ve struktuře. Zbývající aceton byl odstraněn z adsorbentu zahřátím na 40°C po dobu několika hodin. Sorpční kapacita regenerovaného sorbentu zůstala zachována. Po dvou cyklech regenerace byla stanovena sorpční účinnost vůči safraninu přes 85%, podobně jako u původního materiálu [70].

Tanin a fenol byly z organojílů (bentonitu a montmorillonitu modifikovaných HDTMA) účinně desorbovány s vysokou účinností (99,7% a 89,3%) vodným roztokem NaOH. Vzhledem k tomu, že tyto sloučeniny mají rozdílné strukturní formy (molekulární a iontovou formu) při různých pH roztoků, převedení do iontové formy umožnilo jejich zpětnou extrakci do polárního roztoku NaOH [71]. Regeneraci montmorillonitu modifikovaného kationy HDTMA po sorpci fenolu prokázal Yang et al., také za použití roztoku NaOH. Zkoumal regenerační schopnosti sorbentu ve čtyřech cyklech a prokázal klesající adsorpční účinnost z 99,7 % na 88 %. Desorpční účinnost klesla z 95,7 % na hodnotu 87,3 % [72].

Při desorpci rozpouštědly je nutno vzít v úvahu, že sorpční kapacita regenerovaných organojílů a účinnost desorpce budou postupně klesat s přibývajícím počtem cyklů desorpce. Důležitým aspektem je rovněž ekonomická náročnost této regenerační metody.

1.6.2. Termická desorpční metoda

Při metodě termické desorpce jsou použité organojíly zahřívány v rozsahu relativně vysokých teplot zajišťujících odstranění organických polutantů z organojílů. Poté mohou být tyto použité a regenerované organojíly opět použity pro adsorpci [71]. Lin a Cheng zkoumali termickou regeneraci organobentonitu po sorpci těkavých a polotěkavých organických látek (fenolu a m-chlorfenolu) [36]. Použitý sorbent byl regenerován v rozsahu teplot od 100 do 300 °C. Dle zjištěného závěru nevedla regenerace v rozsahu teplot od 100 do 300 °C ke snížení sorpční kapacity organobentonitu. Avšak teploty vyšší než 300 °C snížení sorpční kapacity způsobily [36].

Termickou regeneraci organojílů zkoumali také Borisover et al. Použili termicky regenerovaný Na-montmorillonit a HDTMA-montmorillonit jako adsorbenty pro adsorpci nitrobenzenu z vodného prostředí. Vzorky byly regenerovány v teplotách 150, 250, 360 a 420 °C. Z experimentu odvodili závěr, že vystavení sorbentů teplotě 150 °C vedlo k výraznému zvýšení jejich sorpční kapacity. Regenerace ve vyšších teplotách (250 a 360 °C) vedla k výrazným změnám v organojílech spojených se snížením obsahu uhlíku a snížením mezivrstevné vzdálenosti, avšak měla malý vliv na sorpční účinnost. Další zvyšování teplot (420 °C) vedlo ke snížení sorpční účinnosti obou sorbentů [73].

Tentýž výzkumný tým zkoumal termickou regeneraci organobentonitů modifikovaných různými organickými kationy (HDTMA, BTMA a TEA) při 150, 250, 360 a

420 °C. Sorbované látky byly fenanthren, atrazin, fenol a m-nitrofenol. Závěrem této studie bylo, že vystavení sorbentů teplotám do 150 °C nezpůsobilo výrazné změny v jejich struktuře, ale mohlo zlepšit interakce s adsorbovanými organickými látkami. Vystavení sorbentů vyšším teplotám již způsobilo změny ve struktuře organojílů, ale nesnížilo jejich potenciál k adsorpci organických látek z vodného prostředí [74].

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci experimentální části byly připraveny modifikované formy vermikulitu, které byly charakterizovány a použity při vsádkové a dynamické adsorpci organických látek z vodného prostředí. Příprava sodné formy vermikulitu byla provedena výměnou mezivrstevných kationů za kationy sodíku. Modifikace organických forem vermikulitů byla provedena interkalací organických amoniových kationů do mezivrstevného prostoru vermikulitu. K charakterizaci a potvrzení zavedení organických kationů do struktury vermikulitu byla použita analýza obsahu fázového uhlíku, infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) a rentgenová prášková difrakční analýza (XRD).

Organické formy vermikulitu byly použity pro studium adsorpce vybraných látek (fenol, indol, 2-methylnaftalen, fenanthren a fluoranthen, ibuprofen a diclofenak, viz Příloha) z vodných roztoků. Uvedené látky obsahují alespoň jedno aromatické jádro a byly vybrány s ohledem na jejich rozpustnost ve vodě a koeficient K_{ow} , který je důležitým parametrem určujícím sorpci na organicky modifikovaný vermikulit (obsahující organické kationy s dlouhými uhlovodíkovými řetězci). Ibuprofen a diclofenak byly použity z hlediska zájmu o farmaceutické látky vyskytující se v povrchových i odpadních vodách. Látky byly studovány v koncentracích odpovídajících hodnotám rozpustnosti ve vodě, které teoreticky odpovídají jejich maximální koncentraci ve vodě. Vermikulity byly testovány i pro použití pro reálné odpadní vody (fenol-čpavková voda, kontaminované průmyslové podzemní vody), které měly různá složení.

Byla studována vsádková adsorpce organických látek z fenol-čpavkové vody a vybraných organických látek z modelových vodných roztoků. Dynamická (průtoková) adsorpce vybraných látek byla studována na poloprovozním zařízení (funkční vzorek č. 118/17-12-2014_F) sestrojeném ve spolupráci se strojní fakultou (FS VŠB-TUO) a také v reálných podmínkách na dvou lokalitách s výskytem vysoce kontaminovaných podzemních vod v rámci spolupráce s firmou GEOTest Brno a.s.

Vzhledem k tomu, že vermikulit použitý pro adsorpci organických látek je nutno následně zpracovat, byly studovány možnosti likvidace či regenerace. Pro studium regenerace, případně likvidace, byl použit modifikovaný vermikulit po adsorpci organických látek z fenol-čpavkové vody, která zajistila dostatečné naplnění adsorpční kapacity z důvodu

vysokého obsahu látek aromatického charakteru. Byly testovány možnosti regenerace rozpouštědlem a termickou desorpčí.

2.1. Použité chemikálie a materiál

V této části práce jsou uvedeny veškeré chemikálie použité při přípravě organicky modifikovaného vermikulitu a také chemikálie použité při adsorpčních testech. Strukturní vzorce použitých látek jsou uvedeny v Příloze této disertační práce.

Tabulka 3: Chemikálie použité pro přípravu organicky modifikovaného vermikulitu, viz Příloha.

Název	Zkratka	Čistota	Zdroj
Benzyltrimethylamonium chlorid	BTMA	97 %	SigmaAldrich
Chlorid sodný	NaCl	99.0 – 100.5 %	SigmaAldrich
Hexadecylpyridinium bromid	HDP	≥ 97 %	SigmaAldrich
Hexadecyltrimethylamonium bromid	HDTMA	≥ 98 %	SigmaAldrich
Tetrabutylamonium bromid	TBA	≥ 99 %	SigmaAldrich
Tetramethylamonium bromid	TMA	≥ 98 %	SigmaAldrich

Tabulka 4: Chemikálie použité při adsorpci, viz Příloha.

Název	Zkratka	Čistota	Zdroj
Diclofenak	DFK	98 %	Alfa Aesar
Fenanthren	FEN	97 %	SigmaAldrich
Fenol	FEL	p.a.	SigmaAldrich
Fluoranthren	FLN	98 %	SigmaAldrich
Ibuprofen	IBU	99 %	Alfa Aesar
Indol	INL	99+ %	SigmaAldrich
2-methylnaftalen	2MN	97 %	SigmaAldrich

Tabulka 5: Chemikálie použité při extrakci z vodného roztoku.

Název	Zkratka	Čistota	Zdroj
Dichlormethan	DCM	≥ 99.8 %	SigmaAldrich
Hydroxid sodný	NaOH	p.a.	Mach-chem.
Kyselina sírová	H ₂ SO ₄	p.a.	Mach-chem.

Dusík	N ₂	> 99,9 %	SIAD
-------	----------------	----------	------

Tabulka 6: Chemikálie použité při extrakci na pevnou fázi.

Název	Zkratka	Čistota	Zdroj
Aceton	ACT	≥ 99.8 %	SigmaAldrich
Dichlormethan	DCM	≥ 99.8 %	SigmaAldrich
Hexan	HEX	≥ 97 %	SigmaAldrich
Dusík	N ₂	> 99,9 %	SIAD

2.1.1. Charakterizace fenol-čpavkové vody

Surová fenol-čpavková voda byla dodána průmyslovým partnerem. Vedle fenolů a čpavku obsahuje i dehet, kyanidy, sloučeniny síry a další organické a anorganické látky. Charakterizace byla provedena skupinovým stanovením organických látek metodou DOC (dissolved organic carbon). Výsledky stanovení jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7: Charakterizace fenol-čpavkové vody.

Název	Test použití	Obsah DOC (mg.dm ⁻³)
Vzorek č. 1	Adsorpce HDP-vermikulitu	3183
Vzorek č. 2	Regenerace rozpouštědlem	1995
Vzorek č. 3	Termická regenerace	1590
Vzorek č. 4	Termická regenerace - cyklická	3808

2.1.2. Charakterizace odpadních kontaminovaných podzemních vod na reálné lokalitě PARAMO a.s., Kolín

Tato podzemní voda byla převážně kontaminována ropnými látkami, sekundárně pak fenoly, tenzidy a těkavými organickými polutanty. Charakterizace kontaminované vody před adsorpcí je uvedena v tabulce 8. Koncentrace jednotlivých složek byly stanoveny metodou plynové chromatografie s hmotnostní detekcí firmou GEOTest Brno a.s.

Tabulka 8: Charakterizace kontaminované podzemní vody na lokalitě PARAMO a.s. Kolín.

Sloučenina	Koncentrace (mg.dm ⁻³)
Benzen	550

Toluen	28000
Xyleny	426
Ethylbenzen	110
1,2-Dichlorbenzen	6700
1,3-Dichlorbenzen	2100
1,4-Dichlorbenzen	2700
Chlorbenzen	1500
Naftalen	2300
Anilin	2900
Fenol	35
o-Kresol	330
m,p-Kresol	370

2.1.3. Charakterizace odpadních kontaminovaných podzemních vod na reálné lokalitě Synthesia a.s. Pardubice

Podzemní vody na lokalitě Synthesia a.s. Pardubice byly kontaminovány zejména dichlorbenzenem a toluenem. Charakterizace odpadní vody před adsorpcí je uvedena v tabulce 9. Koncentrace jednotlivých složek byly stanoveny metodou plynové chromatografie s hmotnostní detekcí firmou GEOTest Brno a.s.

Tabulka 9: Charakterizace kontaminované podzemní vody na lokalitě Synthesia a.s., Pardubice.

Sloučenina	Koncentrace (mg.dm ⁻³)
MBAS (aniontové tenzidy)	2,15
Benzen	<1
Toluen	26,7
Ethylbenzen	7,3
Xyleny	12,8
1,1,2,2,-tetrachlorethen	4,8

2.2. Použitý materiál

- SPE kolonky WATERS OASIS HLB cartridges
- Laboratorní sklo (kádinky, vialky, pipety)
- Odměrné sklo (odměrný válec a baňky)
- Testovací proužky QUANTOFIX (chloridy)

2.3. Použité přístroje

- Analytické váhy Tecator 6110 BALANCE
- Laboratorní mechanická třepačka IKA® HS 260
- Odstředivka Rotina 420, Hettich Zentrifugen
- Vakuový koncentrátor Turbovap II-Caliper Sciences - zařízení pro zakoncentrování organických extraktů v proudu inertního plynu (dusíku)
- Generátor inertního dusíku NM32LA Peak scientific instruments
- Kapalinový chromatograf UPLC s detektorem diodového pole (Waters Acquity I-class)
- Infračervený spektrometr FTIR-Nicolet 6700 FTIR (ATR metoda s diamantovým krystalem, spektrální rozlišení $0,4\text{ cm}^{-1}$)
- XRD X-ray diffractometer Rigaku Ultima IV (nastavení: reflexní mód, Bragg-Brentano uspořádání, $\text{CuK}\alpha 1$ záření) měření proběhlo v okolní atmosféře za konstantních podmínek (40 V a 40 mA)
- Analýza fázového uhlíku, typ RC 612, LECO s infračerveným detektorem
- Atomový absorpční spektrometr Unicam 969 AA s plamenovou atomizací
- Rentgenový fluorescenční spektrometr SPECTRO XEPOS
- TOC analyzátor MULTI N/C 3100 Carl Zeiss Jena
- Plynový chromatograf GC/MS Agilent GC systém 7890A a MS detektor 5975C
- Membránová vývěva MILLIPORE model no. WP6122050 230V
- Demineralizovaná voda MILLIPORE Milli-Q Advantage A10
- Laboratorní pec LAC LH 15/13
- Laboratorní vibrační mlýn, typ WM4

2.4. Příprava modifikovaných forem vermikulitů

Pro přípravu byly použity dva typy vermikulitu. Vermikulit pocházející z oblasti Palabora (Jižní Afrika) v provincii Limpopo a brazilský vermikulit pocházející z regionu Paraíba na severovýchodě Brazílie. Oba vermikulity byly dodány firmou GRENA a.s. Jedná se o komerční vermikulity obsahující příměs hydrobiotitu. Chemický vzorec obou vermikulitů byl vypočten na základě výsledků měření rentgenovou fluorescenční spektrometrií. Použitý vermikulit Palabora má chemický vzorec $(\text{Si}_{3.18}\text{Al}_{0.79}\text{Fe}^{3+}_{0.03})(\text{Fe}^{3+}_{0.20}\text{Fe}^{2+}_{0.08}\text{Mg}_{2.70})(\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.02}\text{Ca}_{0.09})_{0.22}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, brazilský vermikulit má chemický vzorec $(\text{Si}_{3.15}\text{Al}_{0.85})(\text{Al}_{0.08}\text{Fe}^{3+}_{0.36}\text{Fe}^{2+}_{0.03}\text{Mg}_{2.52})(\text{K}_{0.18}\text{Na}_{0.05}\text{Ca}_{0.10})_{0.22}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [75].

Kationová výměnná kapacita (CEC) vermikulitu byla stanovena za použití vícenásobného syčení vermikulitu roztokem $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ [14,21,76–78]. Pracovní postup této metody zahrnuje zavedení kationu kadmia pomocí opakované iontové výměny do mezivrstev vermikulitu smísením s roztokem $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Směs je třepána po dobu 20 minut a poté odstředěna s využitím centrifugy při rychlosti 4000 ot.min^{-1} po dobu 20 minut. Tento proces se 5krát opakuje. Vysušený vermikulit je následovně smísen s roztokem HNO_3 o koncentraci 2 mol.dm^{-3} a třepán po dobu 24 hodin. Po filtraci je stanoveno množství uvolněných kademnatých iontů pomocí atomové absorpční spektrometrie [78]. Brazilský vermikulit má stanovenou kationovou výměnnou kapacitu 86 cmol.kg^{-1} a vermikulit Palabora 80 cmol.kg^{-1} [79]. Hodnoty stanovených kationových výměnných kapacit byly nižší, než uvádí literatura [80–83]. Důvodem nižších hodnot je přítomnost příměsí, zejména hydrobiotitu.

Před použitím byl vermikulit pomlet a prosítován na frakci $\leq 40\mu\text{m}$. Z takto upraveného vermikulitu byla připravena tzv. monoionní sodná forma, kdy byly původní mezivrstevné kationy vyměněny za kationy Na^+ [14].

2.4.1. Příprava Na-vermikulitu Palabora

Příprava byla provedena smísením vermikulitu s roztokem NaCl o koncentraci 1 mol.dm^{-3} a následně byla směs za stálého míchání zahřívána na $70\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hod. Pro úpravu 1 kg vermikulitu byla připravena navážka $292,2\text{ g}$ NaCl a rozpuštěna v 5 litrech demineralizované vody. Vermikulit byl následovně promýván demineralizovanou vodou až do vymizení chloridových iontů. Pro potvrzení vymytí chloridových iontů byl použit AgNO_3 test, při němž bylo do 5 ml filtrátu přidáno několik kapek 1% roztoku AgNO_3 . Při zakalení

(vznik sraženiny AgCl) byla procedura opakována až do doby, kdy bylo dosaženo čirého roztoku po přidání AgNO₃. Po promytí byl vermikulit v sodné formě vysušen při laboratorní teplotě a následně pomlet a připraven k dalším modifikacím.

2.4.2. Příprava modifikovaného vermikulitu Palabora organickými amoniovými kationy

Do předem připravené sodné formy vermikulitu (Na-vermikulit) byly interkalovány organické kationy uvedené v tabulce 10, ve které je uvedena i navržená hodnota kationové výměny. Organické kationy byly vybrány na základě jejich rozdílné struktury – délky a typu uhlovodíkových řetězců a rovněž rozdílného prostorového uspořádání (stérického tvaru). Dva z kationů (HDP, HDTMA) obsahují dlouhé uhlovodíkové řetězce a vedou ke vzniku organofilních organicky modifikovaných vermikulitů, zbylé kationy (BTMA, TMA a TBA) vedou ke vzniku adsorpčních organicky modifikovaných vermikulitů [28]. HDP a BTMA kationy navíc obsahují aromatické jádro, které může přispívat k vyšší účinnosti vzhledem k možné interakci π -elektronů s aromatickými jádry testovaných látek (viz Příloha). Dle studované literatury by mělo docházet k adsorpci tak, že látky polárního charakteru by měly být adsorbovány jílovými minerály modifikovanými amoniovými kationy s krátkými uhlovodíkovými řetězci (BTMA a TMA) a látky s nepolárním charakterem by měly být adsorbovány jílovými minerály modifikovanými amoniovými kationy s dlouhými uhlovodíkovými řetězci (HDP a HDTMA).

Interkalace organického kationu byla prováděna z vodného roztoku, který byl připraven rozpuštěním navážky příslušné amoniové soli v demineralizované vodě [20]. Navážka byla vypočtena na základě kationové výměnné kapacity pro dosažení 50 %, popř. 100 %, výměny kationů. 50% kationová výměna byla navržena pro kationy HDP a HDTMA na základě předchozích zkušeností, že v případě organických kationů s dlouhými uhlovodíkovými řetězci není dokonce žádoucí zcela vyplnit mezivrstevný prostor vermikulitu z důvodu dosažení vyšší adsorpční účinnosti [14,20]. U krátkých řetězců byla navržena 100% kationová výměna pro snahu co nejvíce oddálit vermikulitové vrstvy a zvýšit tak možnost průniku adsorbovaných látek do vnitřního prostoru organicky modifikovaného vermikulitu [84].

Po přidání Na-vermikulitu do vodného roztoku byla směs za stálého míchání zahřívána na 70 °C po dobu 2 hod. Poté byl organicky modifikovaný vermikulit přefiltrován a

několikrát promyt demineralizovanou vodou pro odstranění chloridových/bromidových iontů (AgNO_3 test). Připravený modifikovaný vermikulit byl vysušen při laboratorní teplotě a rozetřen v třecí misce. Tento vermikulit byl následně použit pro charakterizaci a pro testování sorpčních vlastností při veškerých laboratorních testech. Navážky jednotlivých amoniových kationů pro přípravu jsou uvedeny v tabulce 11 a zkratky výsledných modifikovaných forem vermikulitů v tabulce 12.

Tabulka 10: Seznam použitých amoniových kationů.

Zkratka	Celý název	Navržená kationová výměna (na základě hodnoty CEC)
BTMA	Benzyltrimethylamonium bromid	100 %
HDP	Hexadecylpyridinium bromid	50 %
HDTMA	Hexadecyltrimethylamonium bromid	50 %
TBA	Tetrabutylamonium bromid	100 %
TMA	Tetramethylamonium bromid	100 %

Tabulka 11: Vypočtené navážky použitých amoniových kationů pro přípravu 100 g modifikovaného vermikulitu.

Zkratka	Celý název	Navržená kationová výměna (na základě hodnoty CEC)	Navážka (g)
BTMA	Benzyltrimethylamonium bromid	100 %	14,8
HDP	Hexadecylpyridinium bromid	50 %	30,7
HDTMA	Hexadecyltrimethylamonium bromid	50 %	29,1
TBA	Tetrabutylamonium bromid	100 %	25,7
TMA	Tetramethylamonium bromid	100 %	8,7

Tabulka 12: Seznam zkrácených názvů výsledných modifikovaných forem vermikulitu.

Zkrácený název	Celý název
BTMA-vermikulit	Benzyltrimethylamoniový vermikulit
HDP-vermikulit	Hexadecylpyridiniový vermikulit
HDTMA-vermikulit	Hexadecyltrimethylamoniový vermikulit
TBA-vermikulit	Tetrabutylamoniový vermikulit
TMA vermikulit	Tetramethylamoniový vermikulit

2.4.3. Příprava Na-vermikulitu Brazílie

Příprava tohoto modifikovaného vermikulitu vycházela z laboratorního postupu navrženého v laboratořích Centra nanotechnologií [14,20,85]. Příprava byla převedena do poloprovozného měřítka, byl tak vyroben prototyp organicky modifikovaného vermikulitu č. 002/03-08-2015_P. Příprava probíhala v provozním vyhřívaném kotli o objemu 500 l v areálu BorsodChem MCHZ, s.r.o. Množství použitého vermikulitu bylo 140 kg. Toto množství bylo smíseno s roztokem NaCl o koncentraci 1 mol.dm^{-3} , který byl připraven rozpuštěním 23,37 kg NaCl ve 400 litrech destilované vody. Směs byla za stálého míchání zahřívána na 70°C po dobu 2 hodin. Následovně byl Na-vermikulit zfiltrován přes filtrační tkaninu a promýván destilovanou vodou. Obsah chloridových iontů byl sledován pomocí testovacích proužků QUANTOFIX. Po vymizení chloridových iontů následovala modifikace pomocí hexadecyltrimethylamonium chloridu.

2.4.4. Příprava modifikovaného vermikulitu Brazílie organickými amoniovými kationy

Příprava modifikovaného vermikulitu byla provedena ihned po dokončení Na-vermikulitu (Brazílie). Sodná forma Na-vermikulitu byla přidána do roztoku připraveného rozpuštěním 22,5 kg hexadecyltrimethylamonium chloridu (Alibaba.com) ve 400 l destilované vody. HDTMA kationy byly vybrány z hlediska jejich prověřené vysoké adsorpční účinnosti a rovněž z hlediska jejich snadné dostupnosti na trhu a relativně nízké ceny oproti HDP kationům. Navážka byla vypočtena na základě navržené kationové výměny, viz tabulka 13. Směs byla za stálého míchání zahřívána po dobu 2 hodin. Poté byl modifikovaný vermikulit zfiltrován přes filtrační tkaninu a promyt destilovanou vodou do vymizení chloridových iontů (testovací proužky QUANTOFIX). V této fázi došlo k protržení filtrační tkaniny a část modifikovaného vermikulitu unikla do zachytivé nádrže na promývací vodu. Po částečném vyschnutí byl modifikovaný vermikulit vyjmut z provozního kotle a dosušen při pokojové teplotě. Z důvodu přetržení filtrační tkaniny byl dosažen nižší výtěžek výsledného produktu, získané množství však bylo pro testování produktu v reálných podmínkách dostačující. Tento HDTMA-vermikulit byl následně použit pro testování dynamické sorpce na dvou reálných lokalitách.

Tabulka 13: Vypočtená navážka použitého hexadecyltrimethylamonium chloridu pro přípravu 140 kg modifikovaného vermikulitu.

Zkratka	Celý název	Navržená kationová výměna (odpovídající hodnotě CEC)	Navážka (kg)
HDTMA	Hexadecyltrimethylamonium bromid	50 %	22,5

2.5. Charakterizace organicky modifikovaných vermikulitů

Pro charakterizace připravených organicky modifikovaných vermikulitů byly použity metody: analýza obsahu fázového uhlíku, infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) a rentgenová difrakční analýza (XRD).

Analýza obsahu fázového uhlíku byla provedena za použití analyzátoru fázového uhlíku LECO RC612. Analyzátor fázového uhlíku a vodíku (vlhkosti) stanovuje obsah obou prvků přítomných v různých organických i anorganických materiálech a rozlišuje i přítomnost organické a anorganické fáze uhlíku ve vzorku. Princip této metody spočívá v zahřívání pevného vzorku v kyslíkové atmosféře při programovatelné teplotě a stanovení množství uvolňujícího se CO₂ pomocí infračerveného detektoru. Výsledky analýzy jsou v grafické podobě znázorněny průběhem oxidace uhlíku v závislosti na čase při vzrůstající teplotě.

Pomocí infračervené spektrometrie byly sledovány charakteristické skupiny a vazby organických látek, jak interkalovaných do struktury vermikulitu, tak látek později adsorbovaných. Vzorky byly měřeny pomocí ATR techniky (technika zeslabeného úplného odrazu) s diamantovým krystalem na přístroji Nicolet 6700 FTIR (Thermo Scientific, USA). Infračervené spektrum s Fourierovou transformací (FTIR) bylo zaznamenáno v rozsahu od 400 – 4000 cm⁻¹ se standardním spektrálním rozlišením 0,4 cm⁻¹.

Rentgenová difrakční analýza byla provedena pomocí přístroje Rigaku Ultima IV (reflekční mód, Bragg-Brentano uspořádání, záření CuK α 1) za stálých podmínek (40 kV, 40 mA). Byly sledovány hodnoty mezivrstevné vzdálenosti a její změny po interkalaci organických kationů do struktury vermikulitu.

2.6. Testy sorpčních vlastností organicky modifikovaného vermikulitu

2.6.1. Vsádková adsorpce vybraných látek

Při statické vsádkové adsorpci vybraných látek fenol, indol, 2-methylnaftalen, fenanthren a fluoranthren byly testovány adsorpční účinnosti jednotlivých modifikovaných vermikulitů pro jednotlivé látky ve vodném roztoku. Testované látky, byly vybrány s ohledem na jejich koeficient $\log K_{ow}$ (v množstvích zohledňujících jejich rozpustnosti ve vodě tab. 14). Diclofenac a ibuprofen byl testován v diplomové práci Ing. Evy Vyvialové (2017) v laboratořích Centra nanotechnologií.

Tabulka 14: Hodnoty koeficientů $\log K_{ow}$ vybraných látek.

Testovaná látka	Koeficient $\log K_{ow}$	Rozpustnost ve vodě Při 25°C (mg.dm ⁻³)
Fenol	1,46	82800
Indol	2,14	3560
2-methylnaftalen	3,86	24,4
Fenanthren	4,46	1,1
Fluoranthren	5,16	0,265

Do vzorkovnic o objemu 250 ml bylo naváženo cca 1,0000 g modifikované formy vermikulitu, bylo přidáno 100 ml demineralizované vody a stanovené množství jedné z adsorbovaných látek. Adsorpce probíhala po dobu 24 hodin za soustavného třepání v laboratorní mechanické třepačce. Po uplynutí této doby byly vzorky odstředěny (6000 ot.min⁻¹) po dobu 10 minut a následovně byla oddělena kapalná fáze od pevné. Kapalná fáze byla extrahována dichlormethanem postupem uvedeným v kapitole 2.7.1 a následně stanovena metodou GC/MS. Příklad navážek jednotlivých organicky modifikovaných vermikulitů, koncentrace adsorbovaných látek a objem demineralizované vody pro jednotlivé vsádkové adsorpce vybraných látek na modifikované formy vermikulitu jsou uvedeny v tabulkách 15-18.

Tabulka 15: Hodnoty parametrů při vsádkové adsorpci vybraných organických látek na BTMA-vermikulit.

Vzorek	Navážka BTMA (g)	Koncentrace adsorbátu (mg.dm⁻³)	Objem (dm³)
1- fenol + BTMA	1,0009	0,5	0,1
2- fenol + BTMA	1,0013	5	0,1
3- fenol + BTMA	1,0010	10	0,1
4- fenol + BTMA	1,0003	15	0,1
5- fenol + BTMA	1,0008	20	0,1
1- indol + BTMA	1,0009	0,51	0,1
2- indol + BTMA	1,0013	5,1	0,1
3- indol + BTMA	1,0012	10,2	0,1
4- indol + BTMA	1,0002	15,3	0,1
5- indol + BTMA	1,0009	20,4	0,1
1- 2-methylnaftalen + BTMA	1,0000	0,53	0,1
2- 2-methylnaftalen + BTMA	1,0010	5,3	0,1
3- 2-methylnaftalen + BTMA	1,0018	10,6	0,1
4- 2-methylnaftalen + BTMA	1,0002	15,9	0,1
5- 2-methylnaftalen + BTMA	1,0009	21,2	0,1
1- fenanthren + BTMA	1,0010	0,502	0,1
2- fenanthren + BTMA	1,0000	5,02	0,1
3- fenanthren + BTMA	1,0005	10,04	0,1
4- fenanthren + BTMA	1,0006	15,06	0,1
5- fenanthren + BTMA	1,0002	20,08	0,1
1- fluoranthen + BTMA	1,0005	0,503	0,1
2- fluoranthen + BTMA	1,0009	5,03	0,1
3- fluoranthen + BTMA	1,0002	10,06	0,1
4- fluoranthen + BTMA	1,0002	15,09	0,1
5- fluoranthen + BTMA	1,0010	20,12	0,1

Tabulka 16: Hodnoty parametrů při vsádkové adsorpci vybraných organických látek na HDP-vermikulit.

Vzorek	Navážka HDP (g)	Koncentrace adsorbátu (mg.dm ⁻³)	Objem (dm ³)
1- fenol + HDP	1,0003	0,5	0,1
2- fenol + HDP	1,0000	5	0,1
3- fenol + HDP	1,0001	10	0,1
4- fenol + HDP	1,0004	15	0,1
5- fenol + HDP	1,0000	20	0,1
1- indol + HDP	1,0008	0,503	0,1
2- indol + HDP	1,0001	5,03	0,1
3- indol + HDP	1,0009	10,06	0,1
4- indol + HDP	1,0001	15,09	0,1
5- indol + HDP	1,0008	20,12	0,1
1- 2-methylnaftalen + HDP	1,0007	0,53	0,1
2- 2-methylnaftalen + HDP	1,0009	5,3	0,1
3- 2-methylnaftalen + HDP	1,0012	10,6	0,1
4- 2-methylnaftalen + HDP	1,0000	15,9	0,1
5- 2-methylnaftalen + HDP	1,0000	21,2	0,1
1- fenanthren + HDP	1,0015	0,502	0,1
2- fenanthren + HDP	1,0012	5,02	0,1
3- fenanthren + HDP	1,0000	10,04	0,1
4- fenanthren + HDP	1,0009	15,06	0,1
5- fenanthren + HDP	1,0013	20,08	0,1
1- fluoranthen + HDP	1,0017	0,503	0,1
2- fluoranthen + HDP	1,0007	5,03	0,1
3- fluoranthen + HDP	1,0015	10,06	0,1
4- fluoranthen + HDP	1,0015	15,09	0,1
5- fluoranthen + HDP	1,0001	20,12	0,1

Tabulka 17: Hodnoty parametrů při vsádkové adsorpci vybraných organických látek na HDTMA-vermikulit.

Vzorek	Navážka HDTMA (g)	Koncentrace adsorbátu (mg.dm ⁻³)	Objem (dm ³)
1- fenol + HDTMA	1,0005	0,5	0,1

2- fenol + HDTMA	1,0001	5	0,1
3- fenol + HDTMA	1,0004	10	0,1
4- fenol + HDTMA	1,0004	15	0,1
5- fenol + HDTMA	1,0001	20	0,1
1- indol + HDTMA	1,0004	0,505	0,1
2- indol + HDTMA	1,0005	5,05	0,1
3- indol + HDTMA	1,0008	10,1	0,1
4- indol + HDTMA	1,0004	15,15	0,1
5- indol + HDTMA	1,0009	20,2	0,1
1- 2-methylnaftalen + HDTMA	1,0006	0,53	0,1
2- 2-methylnaftalen + HDTMA	1,0000	5,3	0,1
3- 2-methylnaftalen + HDTMA	1,0000	10,6	0,1
4- 2-methylnaftalen + HDTMA	1,0011	15,9	0,1
5- 2-methylnaftalen + HDTMA	1,0012	21,2	0,1
1- fenanthren + HDTMA	1,0002	0,502	0,1
2- fenanthren + HDTMA	1,0001	5,02	0,1
3- fenanthren + HDTMA	1,0001	10,04	0,1
4- fenanthren + HDTMA	1,0000	15,06	0,1
5- fenanthren + HDTMA	1,0004	20,08	0,1
1- fluoranthen + HDTMA	1,0003	0,503	0,1
2- fluoranthen + HDTMA	1,0004	5,03	0,1
3- fluoranthen + HDTMA	1,0004	10,06	0,1
4- fluoranthen + HDTMA	1,0002	15,09	0,1
5- fluoranthen + HDTMA	1,0000	20,12	0,1

Tabulka 18: Hodnoty parametrů při vsádkové adsorpci vybraných organických látek na TMA-vermikulit.

Vzorek	Navážka TMA (g)	Koncentrace adsorbátu (mg.dm ⁻³)	Objem (dm ³)
1- fenol + TMA	1,0003	0,508	0,1
2- fenol + TMA	1,0000	5,08	0,1
3- fenol + TMA	1,0000	10,16	0,1
4- fenol + TMA	1,0003	15,24	0,1
5- fenol + TMA	1,0003	20,32	0,1

1- indol + TMA	1,0001	0,5	0,1
2- indol + TMA	1,0017	5	0,1
3- indol + TMA	1,0013	10	0,1
4- indol + TMA	1,0008	15	0,1
5- indol + TMA	1,0012	20	0,1
1- 2-methylnaftalen + TMA	1,0002	0,53	0,1
2- 2-methylnaftalen + TMA	1,0003	5,3	0,1
3- 2-methylnaftalen + TMA	1,0003	10,6	0,1
4- 2-methylnaftalen + TMA	1,0000	15,9	0,1
5- 2-methylnaftalen + TMA	1,0001	21,2	0,1
1- fenanthren + TMA	1,0025	0,54	0,1
2- fenanthren + TMA	1,0018	5,4	0,1
3- fenanthren + TMA	1,0010	10,8	0,1
4- fenanthren + TMA	1,0005	16,2	0,1
5- fenanthren + TMA	1,0018	20,2	0,1
1- fluoranthen + TMA	1,0008	0,503	0,1
2- fluoranthen + TMA	1,0010	5,03	0,1
3- fluoranthen + TMA	1,0003	10,06	0,1
4- fluoranthen + TMA	1,0006	15,09	0,1
5- fluoranthen + TMA	1,0005	20,12	0,1

2.6.2. Vsádková adsorpce organických látek z fenol-čpavkové vody

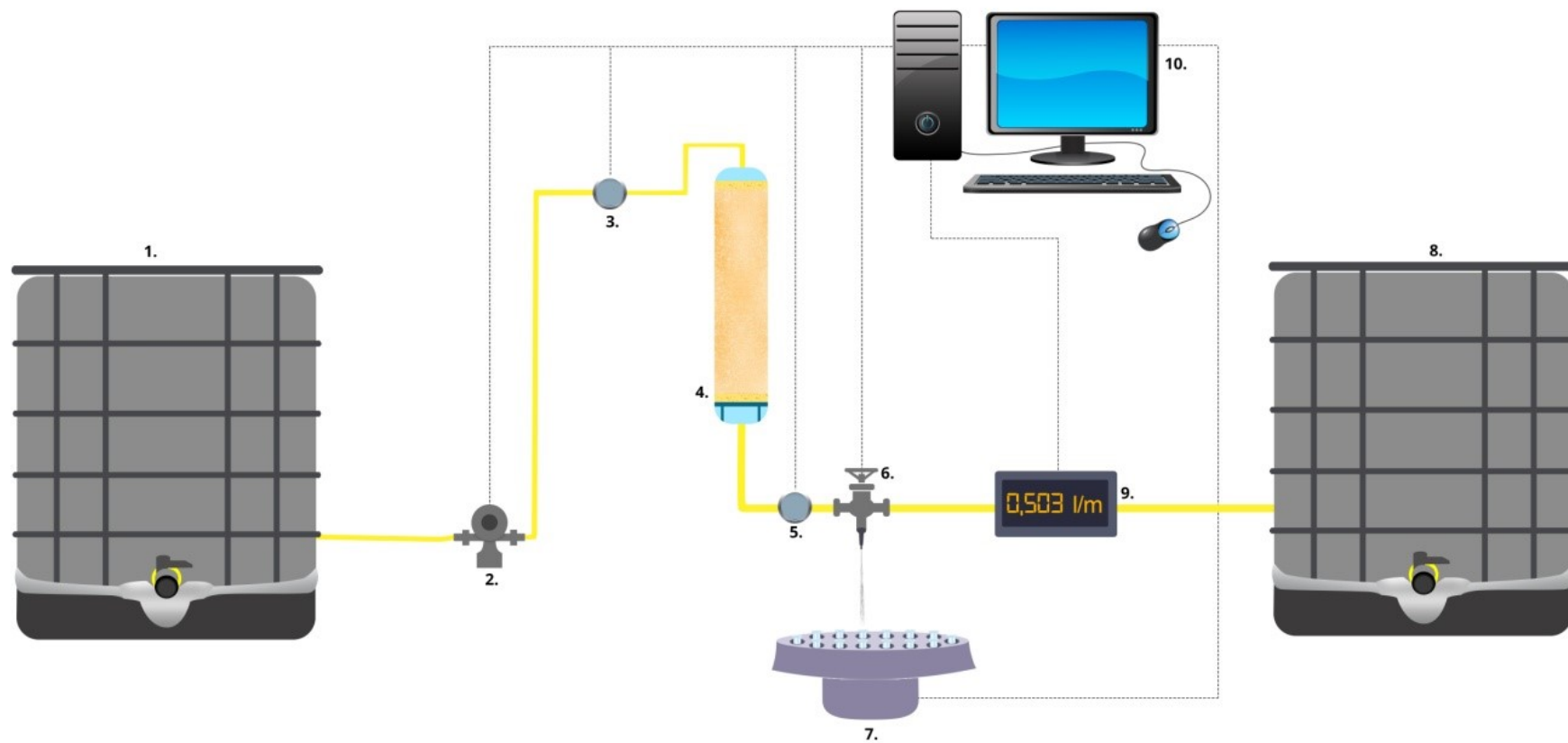
Organicky modifikovaný vermikulit byl rovněž použit pro adsorpci vsádkového typu pro organické látky obsažené ve fenol-čpavkové vodě. Nejprve byla provedena analýza obsahu organického uhlíku (DOC) na testované fenol-čpavkové vodě pocházející z koksárenského průmyslu. Vsádka 20 gramů modifikovaného vermikulitu byla přidána do 1 dm³ znečištěné vody a za třepání v laboratorní třepačce probíhala adsorpce po dobu 7 dní s průběžným odběrem vzorků. Fenol-čpavková voda byla opakovaně analyzována na obsah rozpuštěného organického uhlíku (DOC) pro stanovení úbytku sledovaných organických látek. Také zfiltrovaný a vysušený vzorek u vermikulitu po adsorpci byl opětovně charakterizován metodami analýzy fázového uhlíku, FTIR-spektrometrie a rentgenovou difrakční analýzou.

2.6.3. Dynamická adsorpce vybraných látek

Poloprovozní aparatura [86] pro dynamickou sorpci byla sestavena ve spolupráci s Fakultou strojní, VŠB-TUO (funkční vzorek č. 118/17-12-2014_F). Kolona byla navržena dle schématu na obrázku 3.1. Skládá se z primární a sekundární nádrže (objem 1000 dm³), náplňového filtru, tlakového čerpadla, dvojice tlakových čidel, průtokoměru, řady ventilů a řídicí jednotkou (počítačem). Primární nádrž byla při každém testu naplněna vodou (cca 300 dm³) a byly zde přidány methanolové roztoky kontaminující látky nebo směsi látek o známé koncentraci. Přidané látky byly řádně promíchány před započítáním pokusu. Kontaminovaná voda je z nádrže pomocí čerpadla vedena potrubím do náplňového filtru, který obsahuje směs křemičitého písku a sorpčního materiálu (vermikulitu modifikovaného různými organickými kationy). Před a za filtrem jsou umístěna dvě tlaková čidla, která monitorují tlakový odpor náplně filtru. Za filtrem je umístěn odběrný třicestný ventil ovládaný řídicí jednotkou a ve stanovených intervalech odebírá vzorky, které jsou automaticky jímány do vzorkovnic o objemu 250 ml umístěnými na otočném pultu, řízeném také řídicí jednotkou. Navážky a koncentrace látek použitých při jednotlivých testech jsou uvedeny v tabulkách 19 – 29.

Aparatura umožňuje měření následujících parametrů:

1. Průtok (dm³.min⁻¹)
2. Tlak před a za náplňovým filtrem (bar)
3. Množství přečerpané vody (dm³)



Obrázek 5: Schéma aparatury pro dynamickou adsorpci.

Popis částí aparatury:

1. Primární nádrž
2. Tlakové čerpadlo
3. Tlakové čidlo č. 1
4. Náplňový filtr
5. Tlakové čidlo č. 2
6. Trojcestný ventil
7. Otočný karusel se vzorkovnicemi
8. Sekundární nádrž
9. Průtokoměr
10. Řídící jednotka

Parametry provedených testů:

1. Množství kontaminované vody: 150 a 300 dm³
2. Množství sorbentu (modifikovaný vermikulit): 100 g
3. Množství písku: 1000 g
4. Průměrný průtok: cca. 0,5 a 1 dm³.min⁻¹
5. Průměrný tlak před kolonou: 0,3 bar
6. Testované látky: diclofenak, fenantren, fenol, fluoranten, ibuprofen, indol, nonylfenol, toluen, 2-methylnaftalen.

Tabulka 19: Chemikálie použité při testu č. 1.

Testovaná látka	Navážka (g)	Molární hmotnost (g.mol ⁻¹)	Látkové množství (mol)	Molární koncentrace (mol.m ⁻³)	Koncentrace (mg.dm ⁻³)	Objem (m ³)
Fenantren	0,0523	178,23	0,00029	0,00098	0,17	0,3
Fenol	0,6516	94,11	0,00692	0,02308	2,17	0,3
Fluoranten	0,0298	202,26	0,00015	0,00049	0,10	0,3
Indol	0,2081	117,15	0,00178	0,00592	0,69	0,3
2-methylnaftalen	0,0675	142,2	0,00047	0,00158	0,23	0,3

Tabulka 20: Chemikálie použité při testu č. 2.

Testovaná látka	Navážka (g)	Molární hmotnost (g.mol ⁻¹)	Látkové množství (mol)	Molární koncentrace (mol.m ⁻³)	Koncentrace (mg.dm ⁻³)	Objem (m ³)
Fenantren	0,0709	178,23	0,00040	0,00133	0,24	0,3
Fenol	0,8566	94,11	0,00910	0,03034	2,86	0,3
Fluoranten	0,0694	202,26	0,00034	0,00114	0,23	0,3
Indol	0,327	117,15	0,00279	0,00930	1,09	0,3
2-methylnaftalen	0,088	142,2	0,00062	0,00206	0,29	0,3

Tabulka 21: Chemikálie použité při testu č. 3.

Testovaná látka	Navážka (g)	Molární hmotnost (g.mol ⁻¹)	Látkové množství (mol)	Molární koncentrace (mol.m ⁻³)	Koncentrace (mg.dm ⁻³)	Objem (m ³)
Fenantren	0,0316	178,23	0,00018	0,00059	0,11	0,3
Fenol	0,4158	94,11	0,00442	0,01473	1,39	0,3
Fluoranten	0,0303	202,26	0,00015	0,00050	0,10	0,3
Indol	0,1516	117,15	0,00129	0,00431	0,51	0,3
2-methylnaftalen	0,0338	142,2	0,00024	0,00079	0,11	0,3

Tabulka 22: Chemikálie použité při testu č. 4.

Testovaná látka	Navážka (g)	Molární hmotnost (g.mol ⁻¹)	Látkové množství (mol)	Molární koncentrace (mol.m ⁻³)	Koncentrace (mg.dm ⁻³)	Objem (m ³)
Fenantren	0,0301	178,23	0,00017	0,00056	0,10	0,3
Fenol	0,3164	94,11	0,00336	0,01121	1,05	0,3
Fluoranten	0,0305	202,26	0,00015	0,00050	0,10	0,3
Indol	0,1506	117,15	0,00129	0,00429	0,50	0,3
2-methylnaftalen	0,0313	142,2	0,00022	0,00073	0,10	0,3

Tabulka 23: Chemikálie použité při testu č. 5.

Testovaná látka	Navážka (g)	Molární hmotnost (g.mol ⁻¹)	Látkové množství (mol)	Molární koncentrace (mol.m ⁻³)	Koncentrace (mg.dm ⁻³)	Objem (m ³)
Fenantren	0,2998	178,23	0,00168	0,00561	1,00	0,3
Fenol	0,3642	94,11	0,00387	0,01290	1,21	0,3

Fluoranten	0,2039	202,26	0,00101	0,00336	0,68	0,3
Indol	0,1774	117,15	0,00151	0,00505	0,59	0,3
2-methylnaftalen	0,2059	142,2	0,00145	0,00483	0,69	0,3

Tabulka 24: Chemikálie použité při testu č. 6.

Testovaná látka	Navážka (g)	Molární hmotnost (g.mol ⁻¹)	Látkové množství (mol)	Molární koncentrace (mol.m ⁻³)	Koncentrace (mg.dm ⁻³)	Objem (m ³)
Fenantren	0,2002	178,23	0,00113	0,00378	0,67	0,3
Fenol	0,2740	94,11	0,00291	0,00970	0,91	0,3
Fluoranten	0,2021	202,26	0,00100	0,00333	0,67	0,3
Indol	0,2146	117,15	0,00183	0,00611	0,72	0,3
2-methylnaftalen	0,2394	142,2	0,00168	0,00561	0,80	0,3

Tabulka 25: Chemikálie použité při testu č. 7.

Testovaná látka	Navážka (g)	Molární hmotnost (g.mol ⁻¹)	Látkové množství (mol)	Molární koncentrace (mol.m ⁻³)	Koncentrace (mg.dm ⁻³)	Objem (m ³)
Fenantren	0,2146	178,23	0,00120	0,00401	0,72	0,3
Fenol	0,2871	94,11	0,00305	0,01017	0,96	0,3
Fluoranten	0,2036	202,26	0,00101	0,00336	0,68	0,3
Indol	0,2365	117,15	0,00202	0,00673	0,79	0,3
2-methylnaftalen	0,2514	142,2	0,00177	0,00589	0,84	0,3

Tabulka 26: Chemikálie použité při testu č. 8.

Testovaná látka	Navážka (g)	Molární hmotnost (g.mol ⁻¹)	Látkové množství (mol)	Molární koncentrace (mol.m ⁻³)	Koncentrace (mg.dm ⁻³)	Objem (m ³)
Fenantren	0,2375	178,23	0,00133	0,00444	0,79	0,3
Fenol	0,2907	94,11	0,00309	0,01030	0,97	0,3
Fluoranten	0,2151	202,26	0,00106	0,00354	0,72	0,3
Indol	0,2396	117,15	0,00205	0,00682	0,80	0,3
2-Methylnaftalen	0,2578	142,2	0,00181	0,00604	0,86	0,3

Tabulka 27: Chemikálie použité při testu č. 9.

Testovaná látka	Navážka (g)	Molární hmotnost (g.mol ⁻¹)	Látkové množství (mol)	Molární koncentrace (mol.m ⁻³)	Koncentrace (mg.dm ⁻³)	Objem (m ³)
Diclofenak	3,0001	296,148	0,01013	0,03377	10,00033	0,3
Ibuprofen	3	206,29	0,01454	0,04848	10,00000	0,3

Tabulka 28: Chemikálie použité při testu č. 10.

Testovaná látka	Navážka (g)	Molární hmotnost (g.mol ⁻¹)	Látkové množství (mol)	Molární koncentrace (mol.m ⁻³)	Koncentrace (mg.dm ⁻³)	Objem (m ³)
Diclofenak	1,5002	296,148	0,00507	0,01689	5,00067	0,15
Ibuprofen	1,5004	206,29	0,00727	0,02424	5,00133	0,15

Tabulka 29: Chemikálie použité při testu č. 11.

Testovaná látka	Navážka (g)	Molární hmotnost (g.mol ⁻¹)	Látkové množství (mol)	Molární koncentrace (mol.m ⁻³)	Koncentrace (mg.dm ⁻³)	Objem (m ³)
Diclofenak	1,5002	296,148	0,00507	0,01689	5,00067	0,15
Ibuprofen	1,5002	206,29	0,00727	0,02424	5,00067	0,15

2.6.4. Dynamická adsorpce organických látek obsažených v kontaminované podzemní vodě na reálné lokalitě PARAMO a.s. Kolín (pilotní zkouška č. 1)

Poloprovozní test č. 1 byl zahájen 4. 11. 2014 v reálné lokalitě, kde probíhal aktivní sanační zákrok, při němž byla podzemní kontaminovaná voda čerpána pomocí sítě vrtů a následovně čištěna. Poloprovozní test č.1 byl proveden ve spolupráci s firmou GEOtest a.s., Brno. Při testu byl aplikován organicky modifikovaný vermikulit, který byl vyroben jako prototyp ve spolupráci Centra nanotechnologií s BorsodChem MCHZ, s.r.o. v Ostravě.

Při testování technologie bylo použito 83 kg modifikovaného vermikulitu (brazilský vermikulit modifikovaný hexadecyltrimethylamoniovými kationy) a 200 kg praného křemičitého písku (poměr 1: 2,4). Modifikovaný vermikulit byl rozprostřen do 3 oddělených vrstev o mocnostech cca 100 mm, mezi nimiž byl dosypán křemičitý písek. Celkem bylo

zpracováno 154,744 m³ znečištěné vody. Průtok vody byl v průběhu celého procesu relativně konstantní a pohyboval se v rozmezí od 4,80 – 6,60 dm³.min⁻¹.

Proces čištění kontaminované vody probíhal v následujících krocích:

1. čerpání surové vody a její odkalení
2. písková filtrace sraženin železa
3. sorpce na modifikovaný vermikulit

Chemické analýzy odebraných vzorků na vstupu a výstupu z aparatury byly analyzovány metodou GC/MS, v laboratořích firmy GEOTest a.s.

2.6.5. Dynamická adsorpce organických látek obsažených v kontaminované podzemní vodě na reálné lokalitě Synthesia a.s. Pardubice (pilotní zkouška č. 2)

Poloprovozní test č. 2 probíhal v areálu chemického závodu, kde byla v blízkosti lokálního zdroje kontaminace podzemních vod vybudována síť testovacích hydrogeologických objektů (vrtů), ve spolupráci s firmou GEOTest a.s., Brno. Lokálním zdrojem znečištění zde byl objekt podzemních nádrží chemických látek. Kontaminovaná voda, která byla přes modifikovaný vermikulit čištěna, byla odebírána z jednoho ze sítě vrtů. Pro čištění kontaminovaných vod byl aplikován vermikulit, který již byl využíván k sorpci organických látek v poloprovozním testu č.1. Celá aparatura byla převezena bez výměny náplně vermikulitu, jelikož sorpční kapacita sorbentu stále nebyla dosažena. Test byl zahájen dne 10. 8. 2015 spuštěním čerpání podzemní vody z vrtu a uvedením technologie do provozu. Velikost průtoku kolonou byla při zahájení testu nastavena na cca. 0,0125 dm³.s⁻¹ tj. cca 0,75 dm³.min⁻¹ a v průběhu testu nebyla změněna [87,88].

2.7. Vyhodnocení testu sorpčních vlastností pomocí GC/MS

Vyhodnocení testů sorpčních vlastností v laboratořích Centra nanotechnologií bylo provedeno s využitím chromatografických metod s hmotnostní detekcí (GC/MS), systém Agilent Technologies, 7890A/5975C).

2.7.1. Extrakce organických látek z vodného roztoku

Odběr vzorků byl proveden do vzorkovnic o objemu 250 ml za pomoci automatického ventilu a otočného karuselu poloprovozního testovacího zařízení, viz obrázek 5. Odebrané vzorky byly po odběru uzavřeny a skladovány v chladničce. Extrakce byla provedena do 48 hodin po odběru. Pro extrakci organických látek z vodného roztoku byly použity dělicí nálevky o objemu 100 ml, do kterých bylo přidáno 80 ml odebraného vzorku. Extrakce byla provedena dichlormethanem ze tří prostředí, ve kterých bylo upraveno pH vodného vzorku na hodnotu 2, 7 a 12. Úprava pH byla prováděna z důvodů rozdílných acidobazických vlastností extrahovaných látek. Po úpravě pH bylo přidáno 5 ml dichlormethanu a směs byla intenzivně vytřepávána během 3 minut. Pro oddělení fází voda/dichlormethan byl po vytřepání vzorek ponechán 1 minutu ve stojanu. Poté byla organická fáze oddělena a jímána do předem připravené 20 ml zkumavky. Tento extrakt byl zakoncentrován pomocí proudu inertního dusíku na objem 1 ml, převeden do vialky a analyzován pomocí GC/MS.

2.7.2. Podmínky analýzy GC/MS

Analýza extraktů byla provedena plynovou chromatografií s hmotnostním detektorem. Při analýze byla použita kolona DB-XLB 30m x 0,25 μ m x 0,25nm. Jako mobilní fáze bylo použito helium o průtoku 1 ml.min⁻¹. Objem nástřiku vzorku byl 1 μ l technikou split/splitless. Teplota nástřiku byla 280 °C, teplota MS interface 280 °C a teplota iontového zdroje 230 °C. Pro analýzu byl použit teplotní program 40 – 280 °C s nárůstem 5 °C za minutu. Tato metoda byla použita při analýze fenolu, indolu, fenanthrenu a fluoranthenu. Pro analýzu 2-methylnaftalenu byla použita metoda headspace, kdy byl 1 ml vzorku přidán do 10 ml demineralizované vody spolu s vnitřním standardem 4-bromfluorbenzenem. Inkubace vzorku probíhala 3 minuty při 60 °C a objem nástřiku byl 250 μ l.

2.8. Vyhodnocení testu sorpčních vlastností pomocí UPLC/DAD

Vyhodnocení testů sorpčních vlastností ibuprofenu a diclofenaku bylo provedeno pomocí kapalinového chromatografu UPLC s detektorem diodového pole (Waters Acquity I-class).

2.8.1. Extrakce organických látek na pevnou fázi (Solid phase extraction)

Vodné roztoky testovaných látek ibuprofenu a diclofenaku byly pro účely měření nejprve zakonzentrovány a to pomocí extrakce na pevnou fázi (SPE kolonky WATERS OASIS HLB cartridges). Extrakce byla provedena vždy z počátečních 100 ml odebraných vzorků dle postupu:

1. Na kolonku přidáno 5 ml methanolu
2. Na kolonku přidáno 5 ml demineralizované vody (pH 2)
3. Na kolonku přidáno 100 ml vzorku (upravené na pH 2)
4. Na kolonku přidáno 5 ml demineralizované vody (pH 7)
5. Vysušení kolonky proudem inertního dusíku (30 min)
6. Eluce za použití 10 ml methanolu

V prvních dvou krocích byla provedena kondicionace kolonky následovaná průtokem stanoveného objemu vzorku a propláchnutím kolonky. Dále byla kolonka vysušena proudem inertního dusíku po dobu 30 minut. Následovala eluce za použití 10 ml methanolu a jímání elučního činidla do předem připravených 10 ml zkumavek. Všechny kroky extrakce probíhaly za sníženého tlaku -30 kPa vytvořeného pomocí membránové vývěvy MILLIPORE.

Do 10 ml odměrné baňky byl z extraktu odebrán 1 ml vzorku. Ten byl pod proudem inertního dusíku odpařen do sucha. Po následném přidání 10 ml pufovacího roztoku (hydrogen fosforečnan draselný a acetonitril v poměru 65:35) byla baňka nejprve vložena do ultrazvukové lázně po dobu 1 minuty pro dosažení úplného rozpuštění organických látek v pufovacím roztoku. Z takto upraveného vzorku byl odebrán 1 ml do vialky a následovně změřen metodou kapalinové chromatografie UPLC/DAD.

2.8.2. Podmínky analýzy UPLC/DAD

Analýza extraktů SPE byla provedena kapalinovou chromatografií UPLC s detektorem diodového pole pomocí separační metody, která využívá stacionární fázi s vysokou mechanickou pevností a separační účinností. Pro separaci byla použita kolona Shield RP18 130Å, 1.7 µm, 2.1 mm X 100 mm. Jako mobilní fáze byl použit roztok acetonitrilu a vody v poměru 35:65 v isokratickém režimu, průtok 0,4 ml.min⁻¹. Objem nástřiku vzorku byl 5 µl a analýza probíhala po dobu 6 min. Teplota v systému, byla nastavena na konstantních 30 °C. Pro detekci léčiv byly použity vlnové délky 210-350 nm. Pro kvantifikaci byly použity vlnové

délky 222 nm pro ibuprofen a 276 nm pro diclofenak. Vzorky získané metodou SPE byly před analýzou filtrovány přes stříkačkový filtr s velikostí pórů 0,22 μm . Analýza UPLC byla provedena dle validované metody Centra nanotechnologií VŠB-TUO.

2.9. Techniky regenerace použitého sorbentu

V této části práce budou popsány způsoby regenerace modifikovaných forem vermikulitů. Regenerace sorbentů se provádí z důvodu jejich opětovného použití, což vede ke snížení operačních nákladů. Byly vybrány dva postupy s ohledem na jejich účinnost a finanční náročnost. Jedná se o regeneraci termickou a za použití rozpouštědel. Testy byly provedeny s využitím HDP-vermikulitu, který se jeví jako sorbent s nejvyšší účinností.

2.9.1. Regenerace za použití rozpouštědel

Regenerace byla provedena za použití hexanu, acetonu a dichlormethanu. Regenerace byla provedena v Soxhletově extraktoru. Testy byly provedeny s využitím vzorku HDP-vermikulitu po vsádkové adsorpci ve fenol-čpavkové vodě po dobu 24 hod. 5 g vzorku HDP-vermikulitu bylo přidáno do Soxhletova extraktoru s 250 ml rozpouštědla (aceton, hexan, dichlormethan). Samotný proces extrakce/vymývání zachycených látek z modifikovaného vermikulitu probíhal po dobu 10 hodin. Regenerovaný vermikulit byl poté odebrán z extrakční patrony, vysušen při laboratorní teplotě a roztřen ve třecí misce. Postup adsorpce – regenerace byl opakován na stejném vzorku ve třech cyklech a zahrnoval 1. adsorpci - 1. regeneraci - 2. adsorpci - 2. regeneraci - 3. adsorpci.

Analýza obsahu fázového uhlíku a infračervená spektrometrie byly použity pro srovnání vzorků v každém cyklu regenerace.

2.9.2. Termická regenerace

Termická regenerace byla provedena za použití teplot 100, 200, 300, 500, 800 a 1000 $^{\circ}\text{C}$ v laboratorní peci LAC - LH 15/13. Použitý HDP-vermikulit po vsádkové adsorpci (24 hod) ve fenol-čpavkové vodě byl vystaven zvoleným teplotám v keramických žíhacích kelímcích a po zchladnutí podroben analýze infračervenou spektrometrií, obsahu fázového uhlíku a rentgenové práškové difrakční analýze. Výsledky před a po termické regeneraci byly srovnány. Testy obsahu organických látek ve fenol-čpavkové vodě byly také provedeny před a po adsorpci.

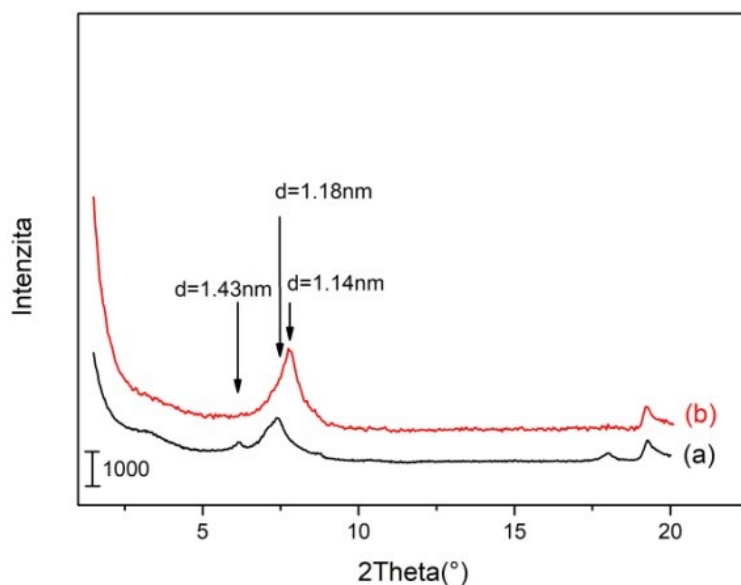
3. VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1. Charakterizace modifikovaného vermikulitu Palabora

Vermikulit Palabora byl nejprve převeden na monofonní formu a následovně modifikován jednotlivými amoniiovými kationy. Takto připravené modifikované formy vermikulitu byly následovně použity pro testování sorpčních vlastností v laboratorních podmínkách.

3.1.1. Charakterizace monoionní formy Na-Vermikulitu

Pro charakterizaci monoionní formy Na-vermikulitu byla použita technika rentgenové práškové difrakční analýzy, jelikož k změnám ve FTIR spektrech ani v obsahu fázového uhlíku při sycení vermikulitu kationy Na^+ nedochází. U přírodního vermikulitu jsou na záznamu (obrázek 6) viditelné dva charakteristické píky bazálních difrakcí odpovídající mezivrstevným vzdálenostem $d_{001} = 1,43 \text{ nm}$ a $d_{001} = 1,18 \text{ nm}$. První hodnota odpovídá vermikulitu, druhá hodnota interstratifikované fázi hydrobiotitu [89,90]. Přírodní vermikulit má v mezivrsteví obsaženy kationy Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} a K^+ obklopené dvěma vrstvami molekul H_2O [91,92]. U záznamu Na-vermikulitu došlo k přesunu vermikulitového píku do pravé oblasti na hodnotu $1,14 \text{ nm}$, kde se překrývá s difrakcí hydrobiotitu. Snížení mezivrstevní vzdálenosti u Na-vermikulitu je způsobeno výměnou kationů Mg^{2+} za Na^+ , jež mají menší iontový rádius. Pík s hodnotou $1,14 \text{ nm}$ odpovídá Na-vermikulitu s jednou vrstvou molekul H_2O mezi silikátovými vrstvami [93,94].



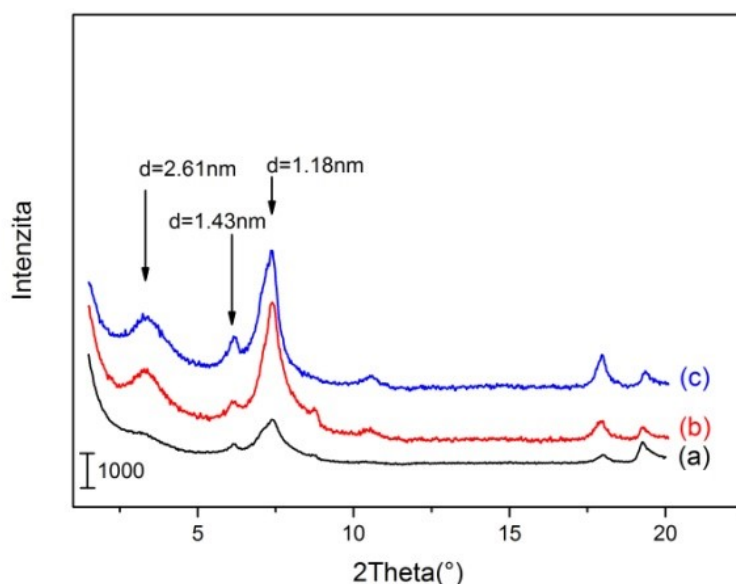
Obrázek 6: Záznam rentgenové práškové difrakční analýzy: (a) přírodní vermikulit, (b) Na-vermikulit.

3.1.2. Charakterizace BTMA-vermikulitu

Pro přípravu BTMA-vermikulitu byla použita sodná forma vermikulitu Palabora. Navážka benzytrimethylamonium bromidu, vypočtená pro celkovou výměnu kationů ve 100 g Na-vermikulitu, byla rozpuštěna v objemu 300 ml demineralizované vody. Připravený BTMA-vermikulit byl charakterizován pomocí rentgenové práškové difrakční analýzy, infračervené spektrometrie a analýzy obsahu fázového uhlíku pro potvrzení vzniku organické formy organovermikulitu. V grafických výsledcích je popsán BTMA-vermikulit (1xCEC) a BTMA-vermikulit (10xCEC). Z výsledků analýzy obsahu fázového uhlíku byla vypočtena skutečně dosažená kationová výměna, která zdaleka nedosahovala výše původně předpokládané hodnoty (100%), ale pouze 16,1%. Proto byl následovně připraven roztok rozpuštěním desetinásobného množství BTMA kationu s cílem dosáhnout co nejvyšší výměny.

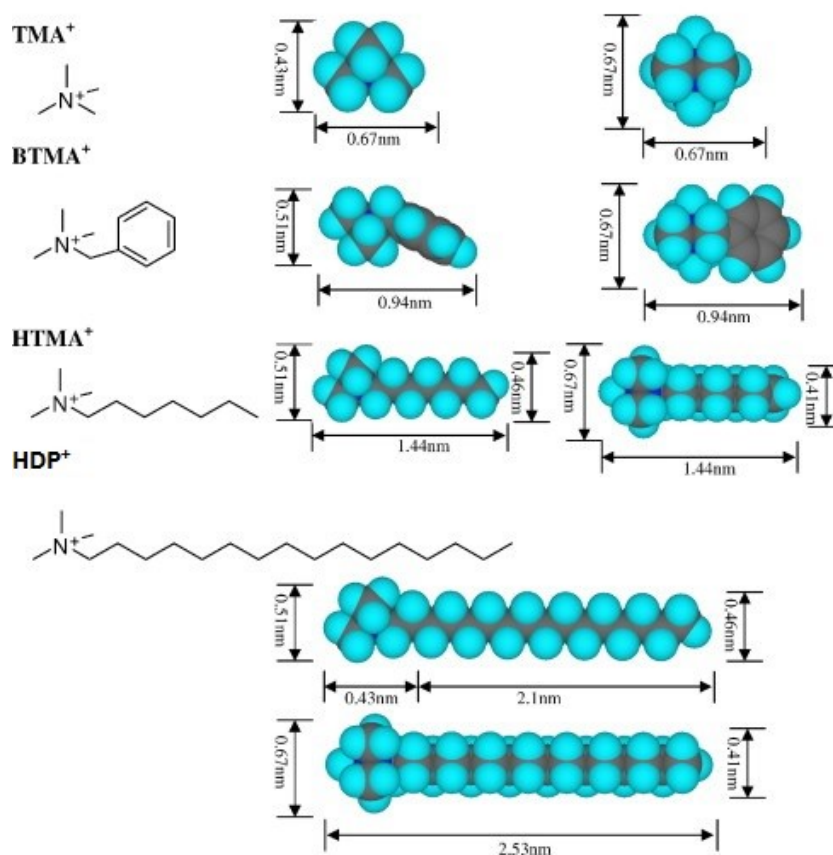
Na záznamech rentgenové difrakční analýzy (obrázek 7) jsou porovnány vzorky (a) přírodního vermikulitu, (b) BTMA-vermikulitu (1xCEC) a (c) BTMA-vermikulitu (10xCEC). U přírodního vermikulitu jsou na záznamu viditelné dva charakteristické píky odpovídající

mezivrstevným vzdálenostem $d_{001} = 1,43 \text{ nm}$ a $d_{001} = 1,18 \text{ nm}$ náležící vermikulitu a interstratifikované fázi hydrobiotitu [89,90]. Po interkalaci organických kationů do mezivrstevného prostoru dochází k oddálení jednotlivých silikátových vrstev. U obou vzorků BTMA-vermikulitů se tato skutečnost projevuje zvýšením mezirovinné vzdálenosti z původní hodnoty $1,43 \text{ nm}$ na hodnotu $2,61 \text{ nm}$. Tato hodnota mezirovinné vzdálenosti ($d_{001} = 2,61 \text{ nm}$) potvrzuje zavedení kationu BTMA do mezivrstev vermikulitu, avšak z výsledku rentgenové práškové difrakční analýzy nelze kvantitativně určit, jestli u vzorku BTMA-vermikulitu (10xCEC) došlo k zavedení vyššího množství kationů BTMA než u vzorku BTMA-vermikulitu (1xCEC). U obou je výraznější pík bazální difrakce s hodnotou $1,43 \text{ nm}$ (pík odpovídající vermikulitu), což znamená, že u některých mezivrstevných prostorů nedošlo k interkalaci. Pravděpodobně je to způsobeno přítomností interstratifikovaných struktur, ve kterých jsou přítomny částečně přeměněné vrstvy vermikulitu, které nejsou schopny expanze, a tím i přijetí interkalovaného kationu. Intenzivnější difrakce vermikulitu i hydrobiotitu také napovídá, že po procesu interkalace došlo k lepšímu upořádání jednotlivých vrstev. Připravené BTMA-vermikulity mají částečně interkalovanou strukturu složenou z vrstev s interkalovanými kationy BTMA, z vrstev, které nemají zavedeny kationy BTMA, a také z vrstev hydrobiotitu.



Obrázek 7: Záznam rentgenové práškové difrakční analýzy: (a) přírodní vermikulit, (b) BTMA-vermikulit (1xCEC), (c) BTMA-vermikulit (10xCEC).

Z výsledků rentgenové difrakční práškové analýzy a z teoretické velikosti kationu je možné odvodit uspořádání BTMA v mezivrství vermikulitu. Aluminosilikátová vrstva vermikulitu má tloušťku 0,92 nm [82,95] a naměřená hodnota 2,61 nm odpovídá buňce složené z aluminosilikátové vrstvy a mezivrstevného prostoru. Dle naměřených hodnot má mezivrství u vzorku BTMA-vermikulitu tloušťku 1,69 nm. Teoretické velikosti jednotlivých interkalovaných kationů jsou znázorněny na obrázku 8 [96,97]. Pokud je výška BTMA kationu 0,51 nm, je nejpravděpodobnější možné uložení v dvojvrstvě paralelně se silikátovou vrstvou.

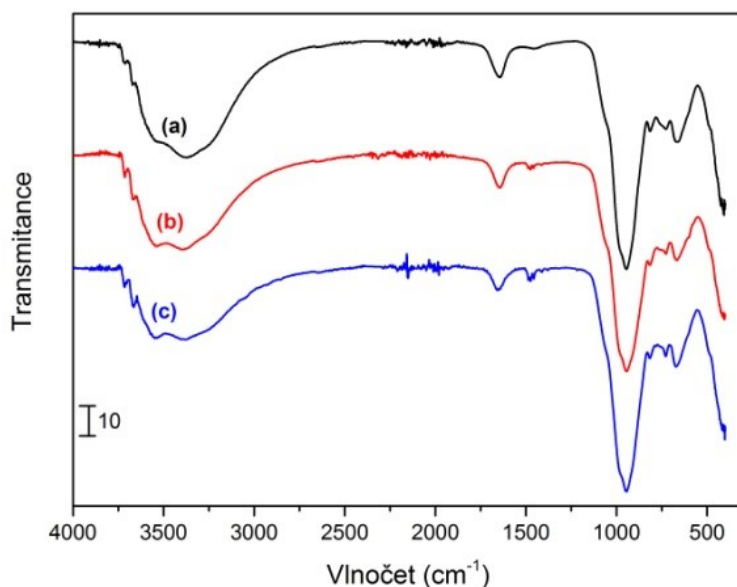


Obrázek 8: Struktury a velikosti vybraných kationů [96].

Srovnání FTIR spekter původního vermikulitu a vermikulitů modifikovaných BTMA kationy je zobrazeno na obrázku 9. Původní vzorek vermikulitu obsahuje několik velmi intenzivních absorpčních pásů, kdy nejvíce intenzivní a velmi široký pás s maximem v pozici 3372 cm⁻¹ odpovídá valenčním vibracím O-H skupin a pás na pozici 1648 cm⁻¹ odpovídá deformačním vibracím O-H vazby. Dva pásy na pozicích 3712 a 3671 cm⁻¹ odpovídají přítomnosti valenčních vibrací strukturně vázaných -OH skupin. Nejintenzivnější pás

s maximem 946 cm^{-1} odpovídá vazbě Si-O ve vermikulitech [98]. Ve spektru jsou také přítomny pásy, které odpovídají amorfní složce (946 a 815 cm^{-1}) a vazbě Al-O-Si (726 a 663 cm^{-1}) [99].

Spektrum modifikovaného vermikulitu se příliš neliší oproti původnímu vzorku. Jediná změna se projevila objevením dvou pásů (1474 a 1458 cm^{-1}), které lze přiřadit vibracím kruhu aromatických sloučenin. V případě vzorku BTMA (10xCEC) se ve stejné oblasti objevilo mnohem více pásů a to na pozicích 1490 (CH_3 asymetrická deformační a valenční vibrace aromatického kruhu), 1474 , 1457 , 1416 (valenční vibrace aromatického kruhu) a 1377 cm^{-1} (CH_3 deformační vibrace hlavní amoniové skupiny), které potvrzují přítomnost vyššího množství BTMA kationů ve vzorku modifikovaného vermikulitu [97].

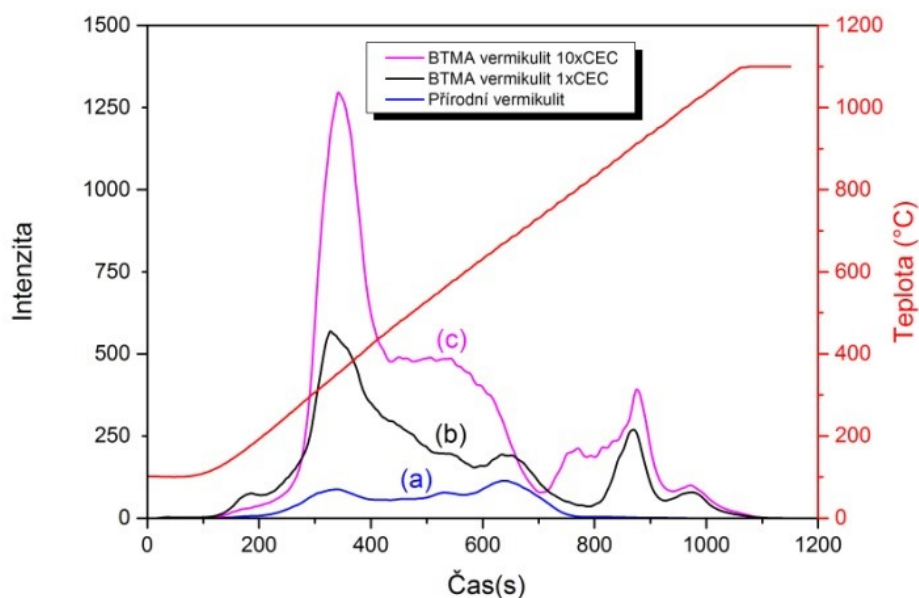


Obrázek 9: FTIR spektra přírodního vermikulitu (a) a vermikulitu modifikovaného kationy BTMA (b,c).

Srovnání analýzy obsahu fázového uhlíku u vzorků (a) přírodního vermikulitu, (b) BTMA-vermikulitu (1xCEC) a (c) BTMA-vermikulitu (10xCEC) je znázorněno na obrázku 10. Vzorek BTMA-vermikulit (1xCEC) byl připraven s navázkou BTMA soli vypočtenou pro dosažení 100% výměny původních anorganických kationů. Po provedení analýzy fázového uhlíku a za použití naměřených dat byl proveden výpočet výměny kationů v mezivrstevném prostoru. Ukázalo se, že dosažená výměna odpovídala 16,1 %. V případě BTMA-vermikulitu (10xCEC) bylo množství soli navýšeno desetinásobně, výpočty prokázaly pouze 34,8%

výměnu kationů. Tento modifikovaný vermikulit byl již pro účely testů sorpčních vlastností použit. Ze získaných informací je zřejmé, že interkalace BTMA kationů za uvedených podmínek neprobíhá snadno a nedochází k plné výměně kationů v mezivrství.

Z uvedeného obrázku 10 je patrné navýšení obsahu uhlíku u jednotlivých vzorků BTMA-vermikulitu. Je zde nárůst obsahu uhlíku korespondující s nárůstem použitého množství BTMA soli při jejich modifikaci, avšak tento nárůst není lineární. Obsah uhlíku ve vzorku přírodního vermikulitu je 0,5 % hm. Oproti tomu je obsah uhlíku u BTMA-vermikulitu (1xCEC) 1,86 % hm., a u vzorku BTMA-vermikulitu (10xCEC) 3,45% hm. Z křivky znázorňující postupné uvolňování uhlíku lze také odvodit, že při teplotách 200 - 400 °C patrně dochází k rozkladu vazeb alifatického řetězce a v rozsahu teplot 700 - 900 °C lze již očekávat rozklad aromatických kruhů.



Obrázek 10: Obsah fázového uhlíku, (a) přírodního vermikulit, (b) BTMA-vermikulit (1xCEC), (c) BTMA-vermikulit (10xCEC).

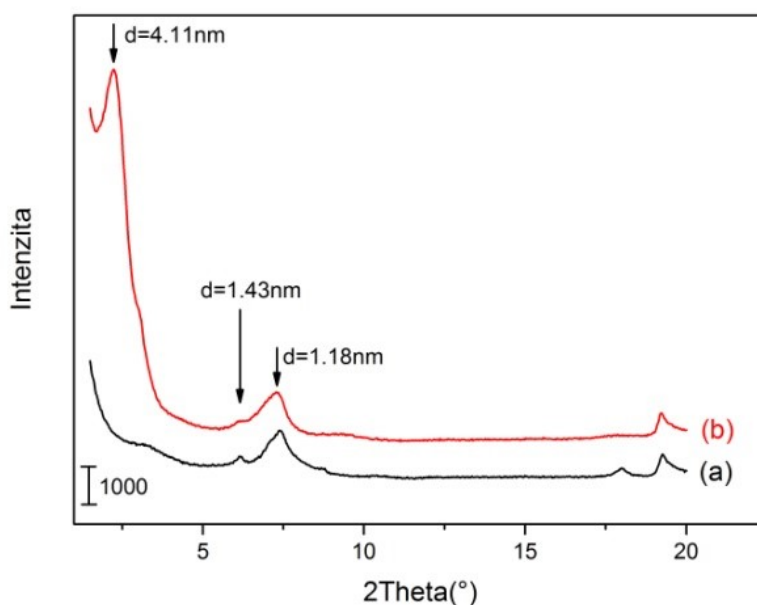
3.1.3. Charakterizace HDP-vermikulitu

HDP-vermikulit byl připraven použitím 100 g Na-vermikulitu a rozpuštěním navážky 30,7 g hexadecylpyridinium bromidu, vypočteného pro 50% kationovou výměnu, v demineralizované vodě. Byla vypočtena skutečně dosažená kationová výměna (67,4 %), jež

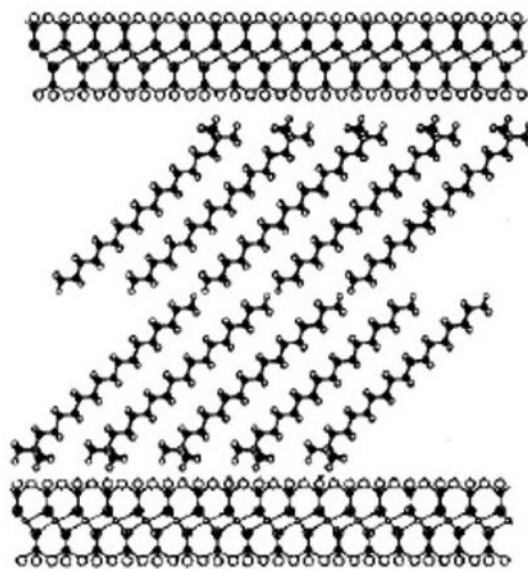
přesáhla předpokládanou hodnotu výměny kationů, a proto nebyla navážka hexadecylpyridinium bromidu již dále navyšována.

Na záznamech z rentgenové práškové difrakční analýzy (obrázek 11) jsou srovnány vzorky přírodního (a) a HDP-vermikulitu (b). U přírodního vermikulitu jsou na záznamu viditelné dva charakteristické píky bazálních difrakcí odpovídající přítomnosti vermikulitu a hydrobiotitu. U modifikovaného vermikulitu se objevuje nový pík s hodnotou 4,11 nm, což představuje výrazné zvýšení mezivrstevné vzdálenosti aluminosilikátových vrstev, způsobené interkalací HDP kationu do struktury vermikulitu. Z těchto hodnot lze také vyčíslit uložení HDP-kationu v mezivrstevném prostoru.

Délka HDP kationu je 2,5 nm [100] a vypočtený rozměr mezivrstevného prostoru mezi silikátovými vrstvami u HDP-vermikulitu je 3,19 nm. Výsledky naznačují, že uložení HDP kationů v mezivrstvách je pravděpodobně v dvojvrstvě parafinového typu (obrázek 12). V tomto uspořádání jsou kationy v nakloněné poloze s pyridinovými kruhy orientovanými k silikátovým vrstvám a alifatickými uhlovodíkovými řetězci proti sobě [20].



Obrázek 11: Záznam rentgenové práškové difrakční analýzy, (a) přírodního vermikulitu, (b) HDP-vermikulitu.

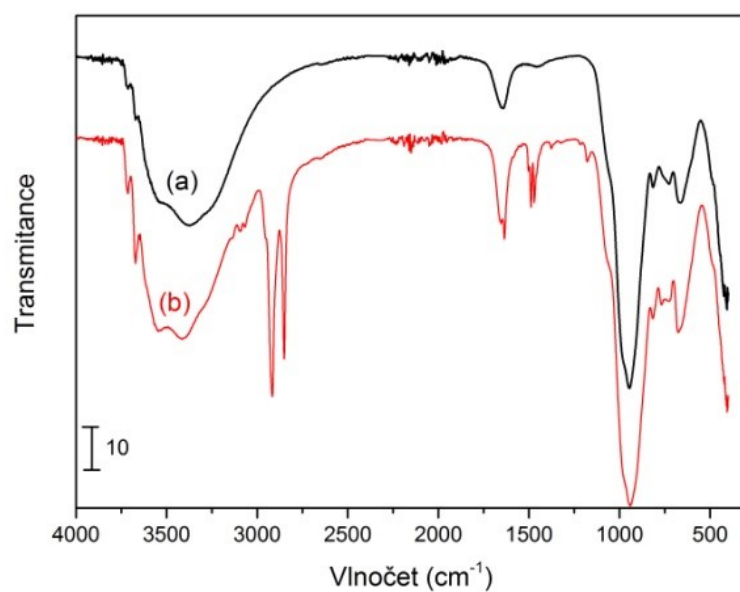


Obrázek 12: Uložení v dvojvrstvě parafinového typu v mezivrství vermikulitu [101].

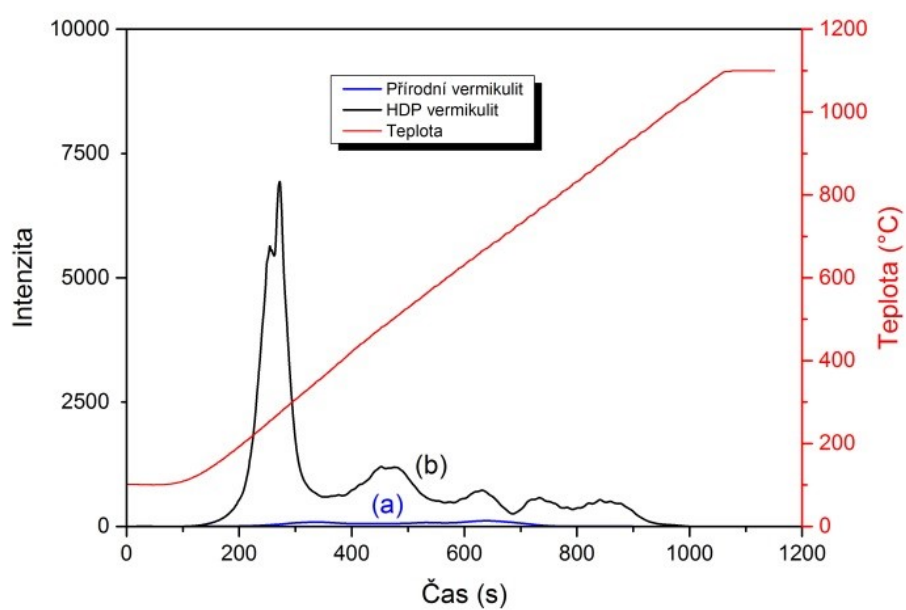
Získaná FTIR spektra jsou zobrazena na obrázku 13. U modifikovaného vermikulitu se objevují velmi intenzivní nové pásy v oblasti 2916 a 2851 cm^{-1} , které lze přiřadit valenčním asymetrickým a symetrickým vibracím C-H vazeb ve skupině $-\text{CH}_2$ (majoritní podíl), ale také valenčním C-H vibracím skupiny $-\text{CH}_3$ (raménko 2952 cm^{-1}). Další potvrzení přítomnosti organické složky přináší pásy 1471 a 1489 cm^{-1} , které odpovídají deformačním vibracím C-H vazeb. Slabé pásy na pozicích 3092 a 3068 cm^{-1} lze přiřadit vibracím C-H v aromatickém kruhu, které potvrzují přítomnost hexadecylpyridiniových kationů ve vzorku modifikovaného vermikulitu.

Na obrázku č. 14 je znázorněna analýza obsahu fázového uhlíku u vzorků přírodního vermikulitu (a) a HDP-vermikulitu (b). Z uvedeného obrázku je patrné navýšení obsahu uhlíku u HDP-vermikulitu. Obsah uhlíku ve vzorku přírodního vermikulitu je $0,5\%$ hm., obsah uhlíku HDP-vermikulitu je $11,6\%$ hm. Výpočet prokázal, že bylo skutečně vyměněno $67,4\%$ kationů v mezivrstevném prostoru. Lze tak usoudit, že průnik kationů HDP do mezivrství je snadnější než v případě BTMA kationů.

Z křivky na obrázku 14 lze zjistit postupné uvolňování uhlíku v závislosti na teplotě a čase analýzy. Lze odvodit, že při teplotách $200 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochází k odtržení a rozkladu dlouhých uhlovodíkových řetězců a v rozsahu teplot $300 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochází k oxidaci pyridinových kruhů.



Obrázek 13: FTIR spektra (a) přírodního vermikulitu, (b) HDP-vermikulitu.



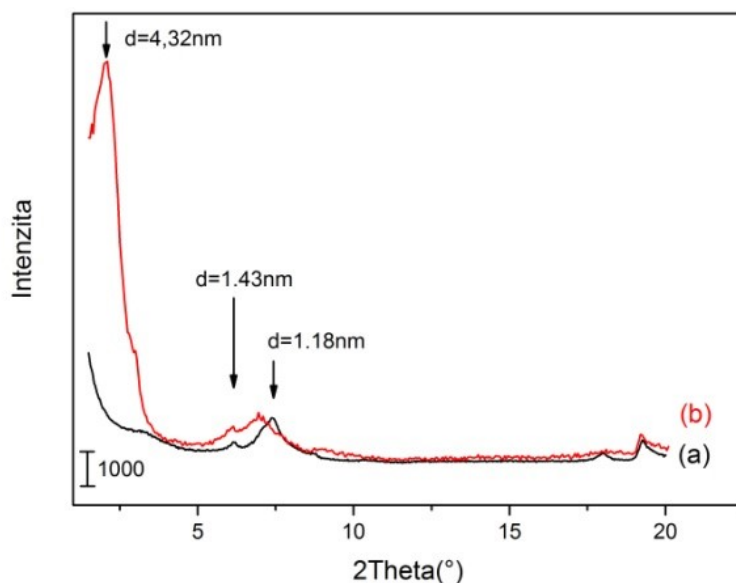
Obrázek 14: Obsah fázového uhlíku, (a) přírodní vermikulit, (b) HDP-vermikulit.

3.1.4. Charakterizace HDTMA-vermikulitu

HDTMA-vermikulit byl připraven přidáním Na-vermikulitu do roztoku hexadecyltrimethylamonium bromidu rozpuštěním navážky 29,1 g HDTMA (vypočtené pro dosažení 50% kationové výměny) ve 300 ml demineralizované vody. Po provedení analýzy obsahu fázového uhlíku bylo vypočteno, že u takto připraveného vermikulitu dosáhla hodnota skutečně vyměněných kationů 72,9 %. Interkalace probíhá, podobně jako u HDP kationů, snadněji než v případě BTMA kationů.

Na obrázku 15 jsou zobrazeny záznamy rentgenové difrakční analýzy přírodního a HDTMA-vermikulitu. Opět se u záznamu HDTMA-vermikulitu (b) objevuje nová hodnota bazální difrakce 4,32 nm, která podobně jako u HDP-vermikulitu představuje výrazné rozšíření mezivrstevného prostoru. U modifikovaného vermikulitu zůstává patrná difrakce s hodnotou 1,43 nm, která jako v případě BTMA-vermikulitu naznačuje, že u některých mezivrstevných prostorů nedošlo k interkalaci HDTMA kationů.

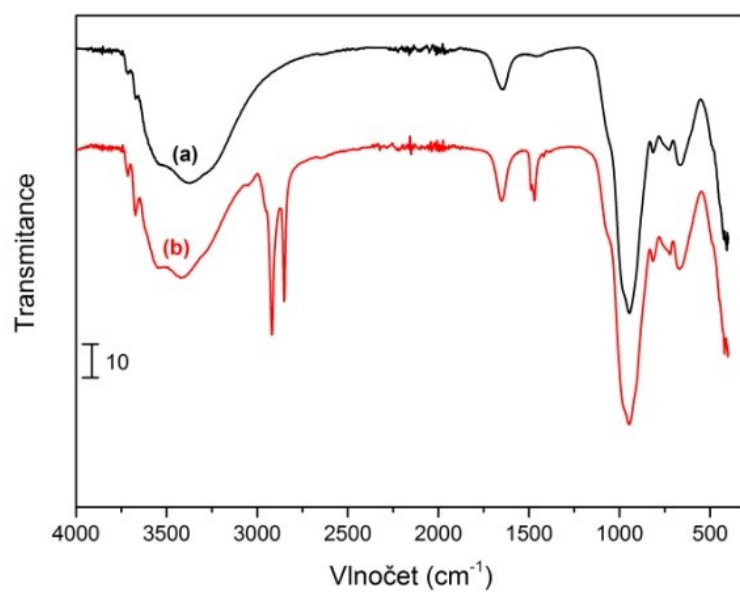
Z výsledků byla stanovena hodnota mezioviné vzdálenosti u HDTMA-vermikulitu 3,4 nm. Délka kationu HDTMA je 2,53 nm [96] a jeho uložení v mezivrstvi je dle výsledků v dvojvrstvě parařinového typu, kdy kationy HDTMA leží pravděpodobně v nakloněné poloze vůči silikátové vrstvě v dvojřadu za sebou, podobně, jako v případě jiných studií vermikulitu a montmorillonitu modifikovaných HDTMA kationy [26,101].



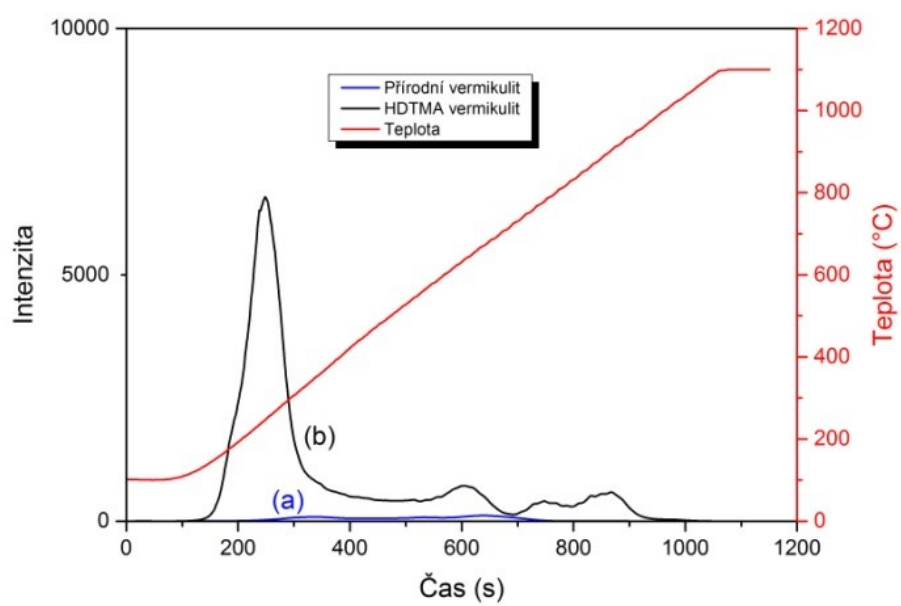
Obrázek 15: Záznam rentgenové práškové difrakční analýzy, (a) přírodního vermikulitu, (b) HDTMA-vermikulitu.

Infračervená spektra přírodního a HDTMA-vermikulitu jsou zobrazeny na obrázku 16. U HDTMA-vermikulitu (b) se objevují nové pásy v oblasti 2916 a 2851 cm^{-1} , které lze přiřadit valenčním asymetrickým a symetrickým vibracím C-H vazeb ve skupině $-\text{CH}_2$, ale také valenčním C-H vibracím skupiny $-\text{CH}_3$ v oblasti 2952 cm^{-1} . Nové pásy v oblasti 1471 a 1489 cm^{-1} odpovídající deformačním vibracím C-H vazeb také potvrzují přítomnost organické sloučeniny (HDTMA) ve struktuře vermikulitu.

Výsledky analýzy fázového uhlíku přírodního a HDTMA-vermikulitu jsou srovnány na obrázku 17. Obsah uhlíku se zvýšil z $0,5\text{ }\%$ hm. (přírodní vermikulit) na hodnotu $11,5\text{ }\%$ hm. (HDTMA-vermikulit). Při teplotách od 200 do 400°C docházelo k odštěpení alifatických uhlovodíkových řetězců a při následném zvyšování teplot $400 - 800^\circ\text{C}$ k jejich postupnému rozkladu spolu se skupinami $-\text{CH}_3$.



Obrázek 16: FTIR spektra, (a) přírodní vermikulitu, (b) HDTMA-vermikulitu.



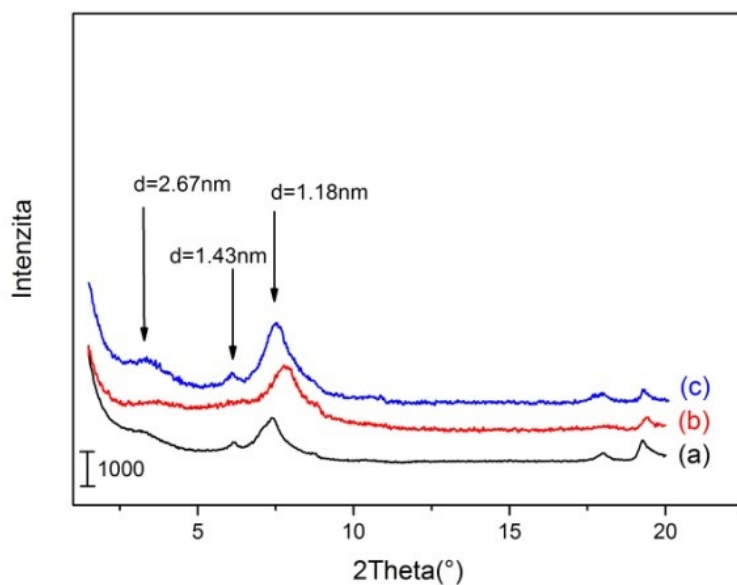
Obrázek 17: Obsah fázového uhlíku, (a) přírodní vermikulit, (b) HDTMA-vermikulit.

3.1.5. Charakterizace TBA-vermikulitu

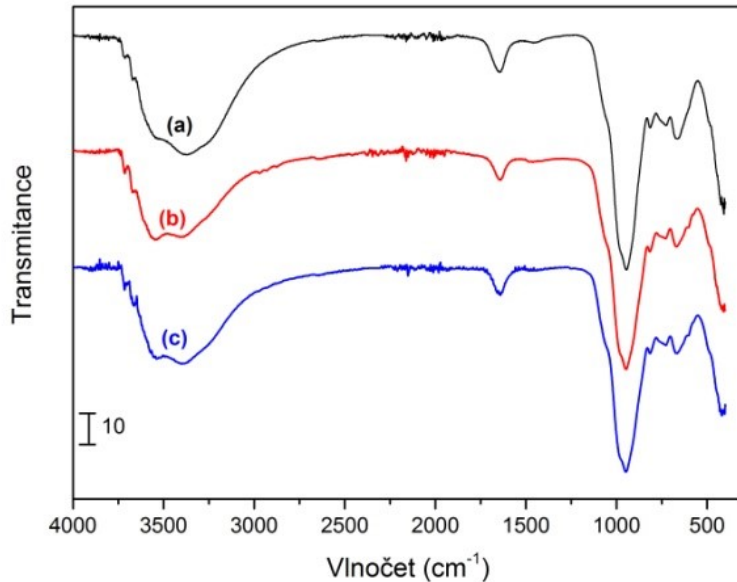
TBA-vermikulit byl připraven přidáním Na-vermikulitu do roztoku tetrabutylamoniové soli. Pro přípravu 100 g TBA-vermikulitu (1xCEC) byl připraven roztok rozpuštěním 25,7 g tetrabutylamonium bromidu ve 300 ml demineralizované vody. Připravený BTMA-vermikulit byl charakterizován pomocí rentgenové práškové difrakční analýzy, infračervené spektrometrie a analýzy obsahu fázového uhlíku. Z výsledků analýzy obsahu fázového uhlíku bylo vypočteno, že došlo k výměně 2,9 % mezivrstevných kationů. Množství TBA-soli bylo desetkrát navýšeno a po opětovné analýze TBA-vermikulitu (10xCEC) vypočteno, že množství vyměněných kationů dosáhlo pouze hodnoty 4,0 %. Interkalace za použitých podmínek probíhala nejhůře, a to zřejmě ze sterických důvodů, kdy butylové řetězce tvoří objemnější molekulu neschopnou za daných podmínek průniku do mezivrstevných prostor vermikulitu z důvodu vysoké soudržnosti vermikulitových vrstev.

Ze srovnání vzorků přírodního vermikulitu, TBA-vermikulitu (1xCEC) a TBA-vermikulitu (10xCEC) pomocí rentgenové práškové difrakční analýzy (obrázek 18) je patrné, že nedošlo k výraznějšímu posunu mezivrstevné (mezirovinné) vzdálenosti. Z uvedeného vyplynulo, že nebylo dosaženo výraznější kationové výměny. Vzhledem ke střední hodnotě velikosti molekuly TBA lze odvodit, že po interkalaci kationu TBA do struktury vermikulitu by mělo dojít k posunu píku bazální difrakce z hodnoty 1,43 nm do levé oblasti. U vzorku TBA-vermikulitu (10xCEC) se sice objevuje pík na hodnotě 2,67 nm, avšak při zvážení výsledků infračervené spektrometrie a analýzy obsahu fázového uhlíku je patrné, že k významnému zavedení TBA kationu do mezivrství vermikulitu nedošlo.

Srovnání naměřených FTIR spekter přírodního a TBA-vermikulitu je zobrazeno na obrázku 19. Nepřítomnost vibračních pásů vazeb C-H, či dalších jiných vibrací odpovídajících přítomnosti TBA nasvědčuje tomu, že k významné výměně iontů nedochází.



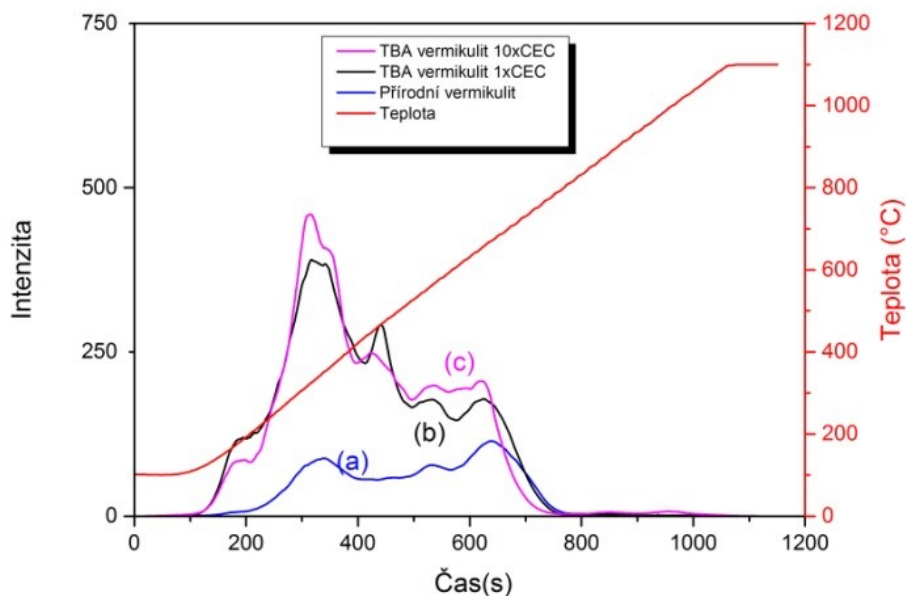
Obrázek 18: Záznam rentgenové práškové difrakční analýzy, (a) přírodního vermikulitu, (b) TBA-vermikulitu (1xCEC), (c) TBA-vermikulitu (10xCEC).



Obrázek 19: FTIR spektra, (a) přírodního vermikulitu, (b) TBA-vermikulitu.

Z výsledků analýzy fázového uhlíku vzorků přírodního, TBA-vermikulitu (1xCEC) a TBA-vermikulitu (10xCEC), které jsou srovnány na obrázku 20, je opět patrné, že

k významnému nárůstu obsahu organických látek nedošlo. Připravený TBA-vermikulit (1xCEC) obsahoval 0,9 % hm. uhlíku a TBA-vermikulit (10xCEC) 1,04 % hm. uhlíku, což znamená, že i po navýšení množství TBA-soli došlo pouze k výměně 4,0 % kationů v mezivrstevném prostoru. Dosažený výsledek byl mnohem nižší než v případě BTMA kationů, které rovněž do mezivrství pronikaly v mnohem menší míře než HDP a HDTMA kationy.



Obrázek 20: Obsah fázového uhlíku (a) přírodního vermikulitu, (b) TBA-vermikulit (1xCEC) a (c) TBA-vermikulit (10xCEC).

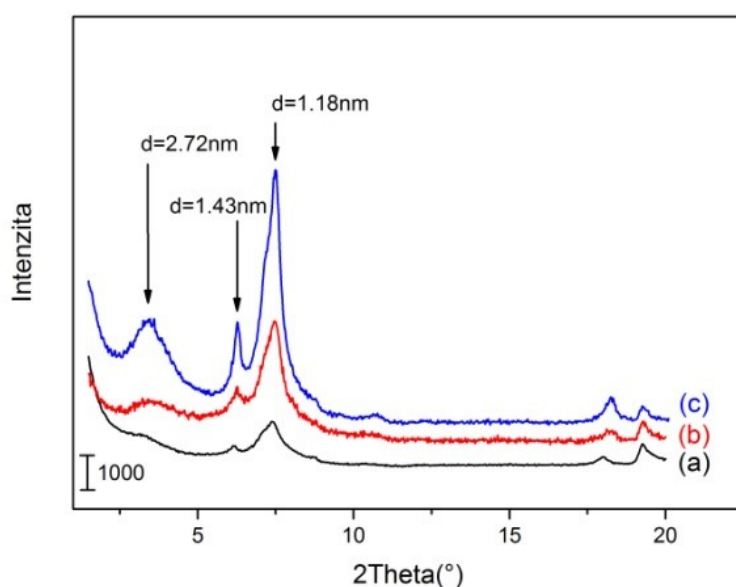
Výsledky ze všech tří analýz použitých pro charakterizaci modifikovaných vermikulitů naznačují, že zvolený postup interkalace tetrabutylamoniových (TBA) kationů do struktury vermikulitu není příliš vhodný a pro úspěšnou interkalaci je zapotřebí najít jiný způsob modifikace, pokud by byla tato interkalace potřebná. Z důvodu nedosažení dostatečné kationové výměny nebyl TBA-vermikulit dále v disertační práci použit.

3.1.6. Charakterizace TMA-vermikulitu

TMA-vermikulit (1xCEC) byl připraven smísením vodného roztoku tetramethylamonium chloridu a Na-vermikulitu. Pro dosažení celkové výměny kationu

(100 %) u 100 g vermikulitu v mezivrstevném prostoru bylo vypočteno množství tetramethylamoniové soli 8,7 g, které bylo rozpuštěno ve 300 ml demineralizované vody. Připravený TMA-vermikulit byl charakterizován pomocí rentgenové práškové difrakční analýzy, infračervené spektrometrie a analýzy obsahu fázového uhlíku. Výsledky analýzy obsahu fázového uhlíku prokázaly, že nedošlo k předpokládané výměně, a proto bylo množství TMA-soli rovněž desetkrát navýšeno (vzorek TMA-vermikulit (10xCEC)).

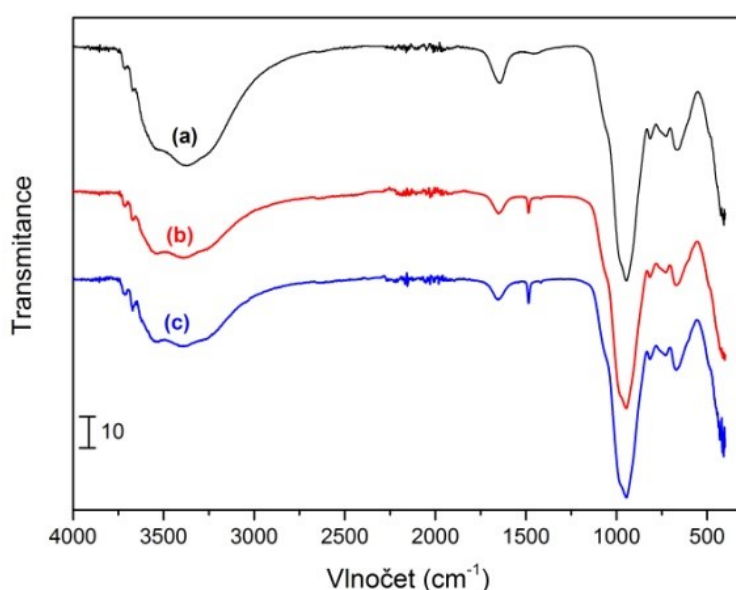
Při srovnání záznamů z rentgenové difrakční analýzy vzorků (a) přírodního a (b) TMA-vermikulitu na obrázku 21 se u záznamu TMA-vermikulitu objevuje nový pík bazální difrakce s hodnotou 2,72 nm, který představuje mírné rozšíření mezivrstevného prostoru. Avšak pík na hodnotě 1,43 nm je u modifikovaného vermikulitu stále přítomen, což naznačuje, že u některých mezivrstevných prostor vermikulitu nedošlo k interkalaci organického kationu, jako v předchozích případech. TMA-vermikulit (10xCEC) má intenzivnější difrakce napovídající mnohem lépe uspořádané struktuře modifikovaného vermikulitu. Intenzivnější difrakce odpovídající hodnotě vzdálenosti 2,72 nm také ukazuje, že u vzorku TMA-vermikulitu (10xCEC) bylo množství kationů interkalovaných do mezivrsteví vyšší a jeho struktura je lépe uspořádána.



Obrázek 21: Záznam rentgenové práškové difrakční analýzy, (a) přírodního vermikulitu, (b) TMA-vermikulitu (1xCEC), (c) TMA-vermikulitu (10xCEC).

Velikost mezivrstevného prostoru u vermikulitu modifikovaného TMA kationy je 1,8 nm. Dle výsledků [101] je velikost kationu TMA 0,67 nm, což ukazuje na dvojvrstevné uspořádání TMA v mezivrstevném prostoru.

Z obrázku 22, na kterém je zobrazeno srovnání FTIR spekter (a) přírodního a (b) TMA-vermikulitu, je možné vyčíst nové absorpční pásy v oblasti 1426 a 1486 cm^{-1} , tyto pásy po srovnání s dostupnou literaturou potvrzují přítomnost TMA ve vzorku modifikovaného vermikulitu [102]. U vzorku TMA-vermikulitu (10xCEC) je patrná intenzivnější odezva napovídající vyššímu obsahu TMA kationu ve vzorku vermikulitu.

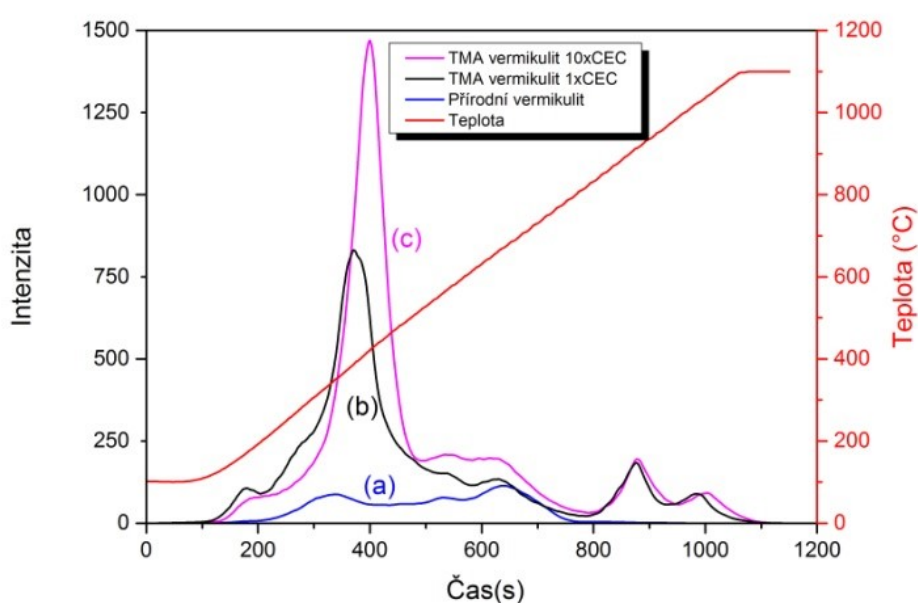


Obrázek 22: FTIR spektra (a) přírodního vermikulitu, (b) TMA-vermikulitu.

Na obrázku 23 je znázorněno srovnání analýz obsahu fázového uhlíku u vzorků (a) přírodního vermikulitu, (b) TMA-vermikulitu (1xCEC), (c) TMA-vermikulitu (10xCEC). V případě TMA-vermikulitu (1xCEC) bylo zjištěno množství obsahu uhlíku 1,9 % hm, které odpovídalo výměně 37,9 % kationů a při použití desetinasobného množství amoniové soli ve vzorku TMA-vermikulitu (10xCEC) bylo množství uhlíku ve vzorku 2,0 % hm., které odpovídá výměně 40,6 %. Z výsledků je patrné, že i desetinasobné navýšení navážky tetramethylamonium chloridu, mělo za následek navýšení obsahu uhlíku pouze o 2,7 % hm., z čehož lze usuzovat, že o mnoho lepší výsledek za daných laboratorních podmínek nelze očekávat. Proto byl tento modifikovaný vermikulit již použit pro testy sorpční účinnosti.

Z dosažených výsledků lze odvodit, že TMA kationy pronikaly do mezivrstev, vzhledem k jejich malé velikosti poměrně snadno, avšak z důvodu malé velikosti nedocházelo k zvýšení mezivrstev jako v případě HDP a HDTMA kationů. Výsledky rovněž ukázaly, že nedošlo k průniku všech TMA kationů z roztoku do mezivrstev i přes jejich zvýšenou koncentraci, 100% výměna kationů nebyla za použitých podmínek zřejmě z důvodu soudržnosti vermikulitových vrstev proveditelná.

Z křivky znázorňující průběh uvolňování uhlíku lze také odvodit, že při teplotách 200 – 500 °C dochází k postupné oxidaci $-CH_3$.



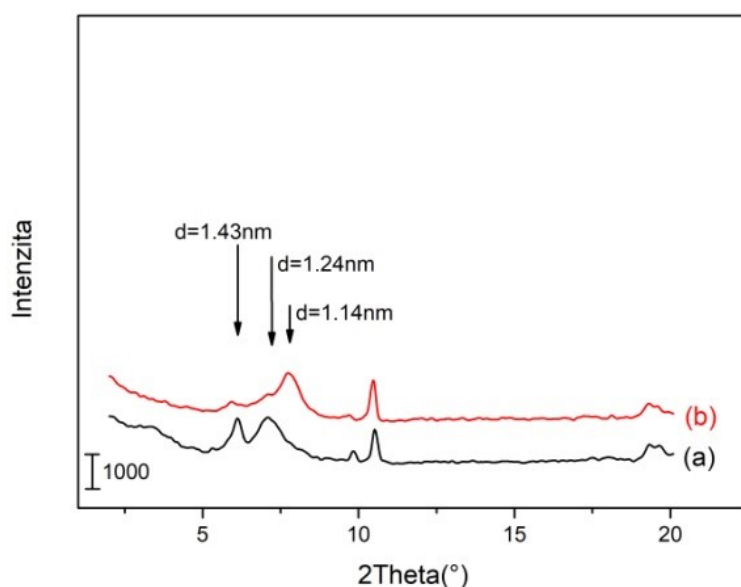
Obrázek 23: Obsah fázového uhlíku, (a) přírodního vermikulit, (b) TMA-vermikulit (1xCEC), (c) TMA-vermikulit (10xCEC).

3.2. Charakterizace modifikovaného vermikulitu Brazílie

Vermikulit Brazílie byl modifikován pouze kationy HDTMA a to z důvodu jeho zamýšlené přípravy v poloprovozním měřítku, v množství okolo 100 kg a jeho následnou aplikaci v reálných podmínkách. HDTMA je dostupnější a hlavně mnohem levnější než HDP kationy, pokud se jedná o vyšší množství. Modifikace proběhla v poloprovozním měřítku ve spolupráci s firmou BorsodChem MCHZ, s.r.o. v Ostravě-Mariánských Horách. Zatímco modifikované formy vermikulitu Palabora byly použity pro laboratorní modelové testy, brazilský HDTMA-vermikulit byl použit pro pilotní studie na reálných lokalitách.

3.2.1. Charakterizace monofonní formy Na-vermikulitu

Charakterizace sodné formy brazilského Na-vermikulitu byla provedena na základě srovnání záznamů rentgenové práškové difrakční analýzy (obrázek 24) podobně, jako v případě sodné formy vermikulitu Palabora. Při srovnání záznamů je patrné, že došlo opět k posunu píku bazální difrakce vermikulitu z hodnoty 1,43 nm na hodnotu 1,14 nm. I zde je to zapříčiněno zavedením kationů Na^+ do mezivrstevného prostoru, kde je obklopen pouze jednou vrstvou molekul H_2O . Tyto změny vedly ke snížení mezivrstevné vzdálenosti a tím posunu píku do pravé oblasti. Také zde se překrývá s difrakcí hydrobiotitu. Avšak u záznamu sodné formy Na-vermikulitu, je stále patrná difrakce s hodnotou 1,43 nm. To poukazuje na skutečnost, že ve vzorku sodné formy Na-vermikulitu zůstaly některé mezivrstevné prostory stále obsazeny kationy Mg^{2+} obklopené dvěma vrstvami H_2O , pro něž je tato difrakce charakteristická. V záznamu jsou také patrné další difrakce, které jsou způsobeny přítomností dalších příměsí komerčního vermikulitu, ale ty již nejsou viditelné u modifikovaného HDTMA-vermikulitu (obrázek 24), což naznačuje, že vzorek nebyl dostatečně homogenní a jednalo se zřejmě o lokální příměs.



Obrázek 24: Záznam rentgenové práškové difrakční analýzy: (a) přírodní vermikulit, (b) Na-vermikulit.

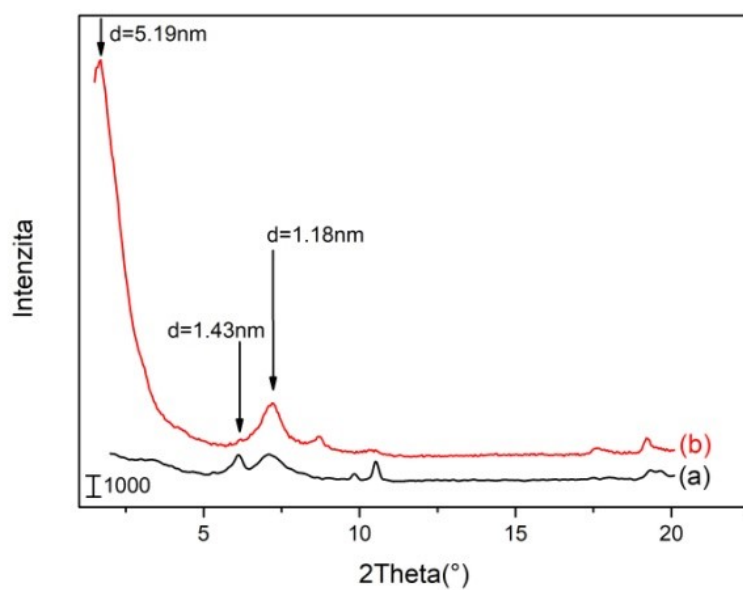
3.2.2. Charakterizace HDTMA-vermikulitu

HDTMA-vermikulit byl připraven přidáním Na-vermikulitu do roztoku hexadecyltrimethylamonium bromidu. Hodnota skutečně vyměněných kationů dosáhla 74,8 %. Takto připravený HDTMA-vermikulit byl použit při testech sorpčních vlastností na reálných lokalitách.

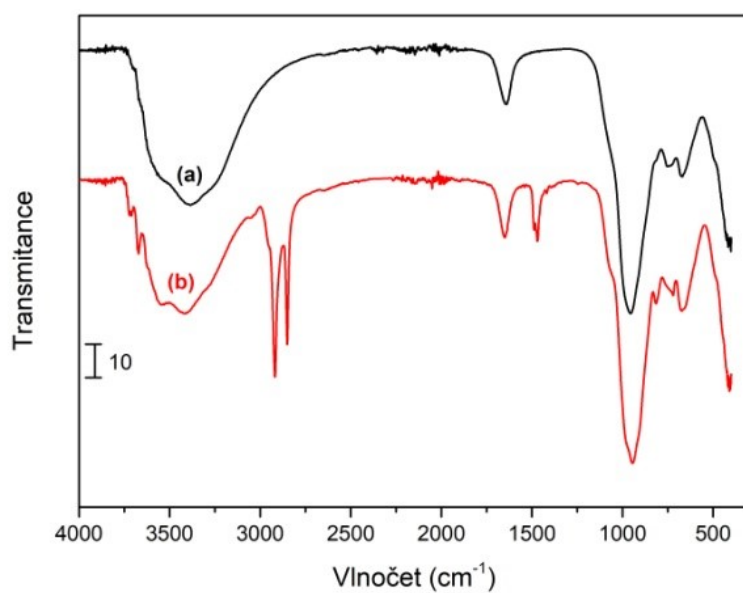
Na obrázku 25 jsou zobrazeny záznamy rentgenové difrakční analýzy přírodního a HDTMA-vermikulitu. U záznamu HDTMA-vermikulitu (b) se objevuje nová bazální difrakce s hodnotou 5,19 nm. Tato hodnota dokazuje ještě výraznější rozšíření mezivrstevného prostoru než k jakému došlo u vermikulitu Palabora modifikovaného HDTMA kationy. Na rozdíl od vermikulitu Palabora, zde u modifikovaného vermikulitu není patrná difrakce s hodnotou 1,43 nm, což naznačuje, že u HDTMA-vermikulitu došlo k interkalaci HDTMA kationů do všech mezivrstevných prostor.

Z výsledků byla stanovena hodnota mezirovinné vzdálenosti u HDTMA-vermikulitu 4,29 nm. Délka kationu HDTMA je 2,53 nm [96] a jeho uložení v mezivrstvi je dle výsledků v dvojvrstvě parafinového typu, kdy kationy HDTMA leží pravděpodobně v nakloněné poloze vůči silikátové vrstvě v dvojřadu za sebou podobně, jako u HDTMA-vermikulitu Palabora.

Srovnání infračervených spekter přírodního a HDTMA-vermikulitu je zobrazeno na obrázku 26. Stejně jako u vermikulitu Palabora se i u brazilského HDTMA-vermikulitu (b) objevují nové pásy v oblasti 2916 a 2851 cm^{-1} , které odpovídají valenčním asymetrickým a symetrickým vibracím C-H vazeb ve skupině $-\text{CH}_2$ a valenčním C-H vibracím skupiny $-\text{CH}_3$ v oblasti 2952 cm^{-1} . Také se zde objevují pásy v oblasti 1471 a 1489 cm^{-1} , které odpovídají deformačním vibracím C-H vazeb. Tyto nové vibrační pásy, které jsou přítomny u vzorku HDTMA-vermikulitu stejně jako u vermikulitu Palabora, potvrzují přítomnost kationu HDTMA ve struktuře vermikulitu.



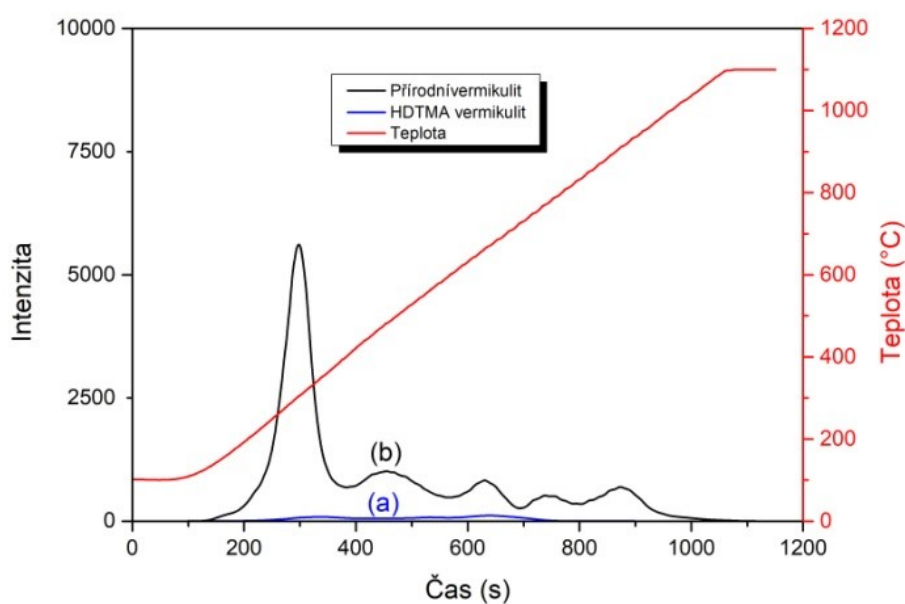
Obrázek 25: Záznam rentgenové práškové difrakční analýzy (a) přírodního vermikulitu, (b) HDTMA-vermikulitu.



Obrázek 26: FTIR spektra, (a) přírodního vermikulitu, (b) HDTMA-vermikulitu.

Výsledky analýzy fázového uhlíku přírodního a HDTMA-vermikulitu jsou srovnány na obrázku 27. Obsah uhlíku se zvýšil z 0,5 % hm. (přírodní vermikulit) na hodnotu 11,8 % hm. (HDTMA-vermikulit). Stejně jako u HDTMA-vermikulitu Palabora docházelo při teplotách od 200 do 400°C k odštěpení alifatických uhlovodíkových řetězců a při následném zvyšování teplot 400 – 1000°C k jejich postupnému rozkladu spolu se skupinami $-CH_3$.

Brazílský HDTMA-vermikulit se stal prototypem přípravy organicky modifikovaného vermikulitu (ev. č. 002/03-08-2015_P). Při jeho výrobě bylo důležitým zjištěním, že laboratorní postup lze prakticky v nezměněném postupu použít pro skutečnou provozní technologii. Jedinou nevýhodou je příprava sodné formy, která je stále silně hydrofilní a je potřeba použít tlakovou filtraci zajišťující rychlejší filtraci. Rovněž je potřeba volit odpovídající filtrační tkaninu, u které bude zajištěno neprotržení v průběhu filtrace z důvodu zamezení výrobní ztráty modifikovaného materiálu. Z původních 140 kg bylo získáno cca 90 kg modifikovaného vermikulitu, který byl následně aplikován v reálných podmínkách.



Obrázek 27: Obsah fázového uhlíku, (a) přírodního vermikulit, (b) HDTMA-vermikulit.

3.3. Testy sorpčních vlastností modifikovaných forem vermikulitů

3.3.1. Vsádková adsorpce vybraných látek

Pro vyhodnocení naměřených dat sorpčních účinností jednotlivých modifikovaných forem vermikulitu pro zvolené látky byly použity tři modely sorpčních izoterem: lineární závislosti, Laingmuirův model a Freundlichův model vyjadřující chování daného systému a afinitu testované látky vůči použitému adsorbentu. Nejvhodnější model pro zvolenou látku byl vybrán dle hodnoty spolehlivosti R^2 . Doba pro dosažení rovnováhy – 24 hodin byla vybrána na základě literárních dat [14,20]. Parametry adsorpce jako hodnoty spolehlivosti R^2 , maximální sorpční kapacity a jednotlivé modely izoterem byly stanoveny pomocí programu OriginLab 9.0.

V tabulce 30 jsou uvedeny hodnoty spolehlivosti R^2 jednotlivých modelů, zjištěné při hodnocení sorpčních vlastností modifikovaných forem vermikulitů vůči fenolu.

Tabulka 30: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenolu.

Adsorbent/ modely izoterem	Lineární	Langmuirův	Freundlichův
BTMA-vermikulit	0,854	0,979	0,951
HDP-vermikulit	0,695	0,992	0,942
HDTMA-vermikulit	0,828	0,984	0,943
TMA-vermikulit	0,708	0,970	0,849

Z uvedených hodnot vyplývá, že nejvhodnější model pro adsorpci fenolu na všechny testované typy modifikovaných forem vermikulitů je Langmuirův model, popisující adsorpci na specifických místech povrchu adsorbentu, tzv. aktivních místech, kterých je konečné množství a po dosažení maximální hodnoty, již množství adsorbované látky neroste. V tabulce 31 jsou srovnány maximální sorpční kapacity jednotlivých sorbentů, jež byly vyhodnoceny na základě Langmuirovy izotermy. Z výsledků plyne, že nejvyšší adsorpční účinnost pro fenol byla zjištěna u HDTMA-vermikulitu společně s TMA-vermikulitem. Adsorpční kapacity HDP-vermikulitu a BTMA-vermikulitu dosáhly vzájemně podobných hodnot, avšak přibližně polovičních oproti HDTMA-vermikulitu.

V případě fenolu, který má nízkou hodnotu koeficientu $\log K_{ow}$ (1,46), by dle dostupných publikovaných výzkumů měly být účinné zejména smektity modifikované

kationy s krátkými uhlovodíkovými řetězci (BTMA a TMA). V případě použitých modifikovaných vermikulitů v této práci u těchto dvou typů došlo při modifikaci pouze k výměně přibližně 40 % mezivrstevných kationů. Mezivrství vermikulitu je charakteristické vyšším nábojem na vrstvách, který je příčinou vyšší soudržnosti vrstev, čímž je proces interkalace organických kationů obtížnější. U smektitů s nižším nábojem probíhá interkalace mnohem snadněji a dosažení 100 % kationové výměny je tedy jeví jako bezproblémové.

V případě HDTMA-vermikulitu došlo k mírně vyšší kationové výměně (72,9 %) než u HDP-vermikulitu (67,4 %), což mohlo zapříčinit, že HDTMA-vermikulit dosáhl vůči fenolu nejvyšší sorpční kapacity. TMA-vermikulit měl při adsorpci fenolu mírně vyšší adsorpční kapacitu než HDP-vermikulit, což je zřejmě zapříčiněno charakterem fenolu, jenž je polární a tudíž se lépe sorboval na TMA-vermikulit, který má oproti HDP-vermikulitu polárnější charakter.

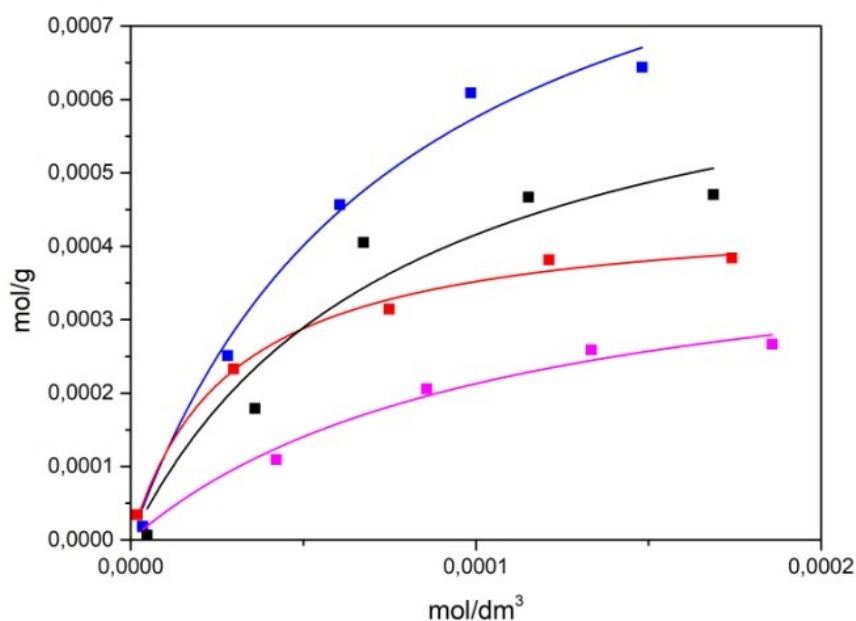
Z výsledků sorpcí fenolických látek dle studie Lin a Cheng [36] vyplývá, že nejúčinnějším sorbentem byl BTEA-bentonit a HDP, HDTMA a TMA-bentonit měly srovnatelné adsorpční účinnosti. Vzhledem k podobnosti kationů BTEA a BTMA by měl mít nejvyšší adsorpční účinnost BTMA-vermikulit. V publikaci [36] dosáhly všechny modifikované bentonity 100% kationové výměny. Je však velmi dobře známo, že smektity, právě z důvodu nízkého negativního náboje na vrstvách a z toho vyplývající nižší soudržnosti vrstev, jsou modifikovány mnohem snadněji. Patrně z důvodů nedostatečného zavedení kationu BTMA do struktury vermikulitu v této disertační práci při vsádkové adsorpci fenolu dosáhl BTMA-vermikulit nejnižší adsorpční kapacity mezi testovanými sorbenty.

Z výsledků studie Lin a Cheng [36] dále vyplývá, že HDP a HDTMA-bentonit měly přibližně stejnou adsorpční kapacitu. Z experimentálních výsledků této disertační práce plyne, že HDTMA-vermikulit byl schopen adsorbovat dvojnásobné množství fenolu než HDP-vermikulit, pravděpodobně z důvodu mírně vyšší dosažené kationové výměny při modifikaci HDTMA-vermikulitu a lepšího uspořádání HDTMA kationů v mezivrství ve srovnání s HDP kationem [20]. Z výsledků rentgenové práškové difrakční analýzy HDTMA-vermikulitu vyplývá, že mezivrstevný prostor byl v případě tohoto sorbentu vyšší než u HDP-vermikulitu, což mohlo zapříčinit snazší průnik molekul fenolu do mezivrství, a tím i vyšší adsorpční účinnost. Vypočtené modely izoterem pro modifikované formy vermikulitu jsou zobrazeny na obrázku 28.

Tabulka 31: Maximální sorpční kapacity modifikovaných forem vermikulitů při adsorpci fenolu.

Adsorbent	Max. sorpční kapacita (mol.g ⁻¹)
BTMA-vermikulit	0,000439
HDP-vermikulit	0,000452
HDTMA-vermikulit	0,001020
TMA-vermikulit	0,000740

Při porovnání výsledků vsádkové adsorpce s dostupnou literaturou je patrné, že HDTMA-vermikulit měl srovnatelnou adsorpční kapacitu vůči fenolu jako HDTMA-smektit [103] a HDTMA-bentonit [104]. HDP-vermikulit dosáhnul přibližně poloviční adsorpční kapacity oproti HDP-smektitu [103].



Obrázek 28: Langmuirovy izotermy fenolu modifikovaných forem vermikulitů, červená: HDP-vermikulit, modrá: HDTMA-vermikulit, černá: TMA-vermikulit fialová: BTMA vermikulit.

Průběh adsorpce indolu na modifikované formy vermikulitu rovněž nejlépe odpovídá modelu Langmuirovy izotermy (viz tabulka 32). V případě indolu, který má vyšší koeficient $\log K_{OW}$ (2,14) a tím i vyšší afinitu vůči vermikulitům modifikovaným organickými kationy

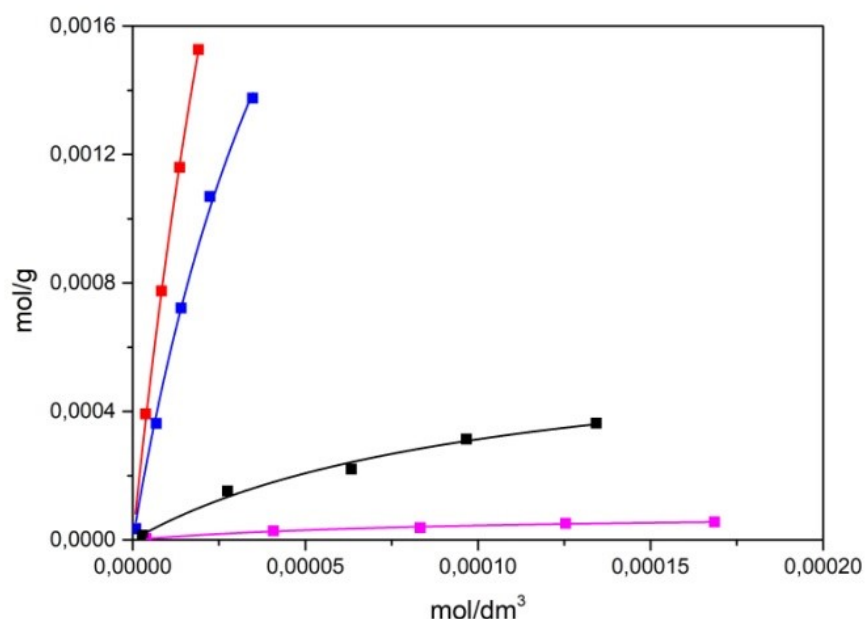
s dlouhými uhlovodíkovými řetězci, se již začaly projevovat rozdíly v adsorpční účinnosti (viz tabulka 33). Nejvyšší adsorpční kapacity bylo dosaženo u HDP-vermikulitu a HDTMA-vermikulitu. TMA-vermikulit, který byl při sorpci fenolu schopen adsorbovat vyšší množství než HDP-vermikulit, již prokázal pouze desetinou adsorpční kapacitu vůči indolu. Kromě vyššího koeficientu log K_{ow} to může být způsobeno také velikostí a tvarem molekuly indolu, kdy mezivrstevný prostor u HDP a HDTMA-vermikulitů je pravděpodobně schopen pojmout větší množství těchto molekul než TMA a BTMA vermikulity. Nejnižší sorpční kapacitu při adsorpci indolu měl BTMA-vermikulit, zřejmě ze sterických důvodů. Adsorpční izotermy indolu jsou zobrazeny na obrázku 29.

Tabulka 32: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci indolu.

Adsorbent/modely izoterem	Lineární	Langmuirův	Freundlichův
BTMA-vermikulit	0,898	0,988	0,981
HDP-vermikulit	0,987	0,997	0,995
HDTMA-vermikulit	0,963	0,996	0,988
TMA-vermikulit	0,929	0,985	0,984

Tabulka 33: Maximální sorpční kapacity modifikovaných forem vermikulitů při adsorpci indolu.

Adsorbent	Max. sorpční kapacita (mol.g ⁻¹)
BTMA-vermikulit	0,000085
HDP-vermikulit	0,006260
HDTMA-vermikulit	0,003720
TMA-vermikulit	0,000638



Obrázek 29: Langmuirovy izotermie indolu modifikovaných forem vermikulitů, červená: HDP-vermiculit, modrá: HDTMA-vermiculit, černá: TMA-vermiculit fialová: BTMA vermikulit.

U adsorpce 2- methylnaftalenu, lze pozorovat, že koeficienty spolehlivosti pro lineární a Langmuirův model izotermie dosahují téměř stejných hodnot. Z toho lze usuzovat, že použité koncentrace adsorbovaných látek jsou pro tyto adsorbenty velmi nízké, tudíž lze použít i lineární model. Hodnoty spolehlivosti jednotlivých modelů jsou uvedeny v tabulce 34. Hodnocení účinnosti adsorpce je v tomto případě na základě parametru sklonu křivky (b) plynoucího z rovnice:

$$y = a + b \times x \quad (11)$$

Z parametrů jednotlivých křivek (tabulka níže) plyne, že neúčinnější při adsorpci 2-methylnaftalenu byl HDP-vermiculit. Řádově podobných výsledků bylo dosaženo také v případě HDTMA-vermiculitu. V případě BTMA a TMA-vermiculitů byla zjištěna mnohonásobně nižší adsorpční účinnost. Koeficient K_{ow} 2-methylnaftalenu má hodnotu 3,86 a tudíž vykazuje vyšší afinitu vůči vermikulitům modifikovaným organickými kationy s dlouhými uhlovodíkovými řetězci (HDP a HDTMA). Významný je také rozdíl v adsorpční účinnosti HDP a HDTMA-vermiculitu, kdy HDP-vermiculit má více než dvojnásobnou hodnotu koeficientu b (viz tabulka 35). Tento rozdíl je zřejmě způsoben interakcemi π

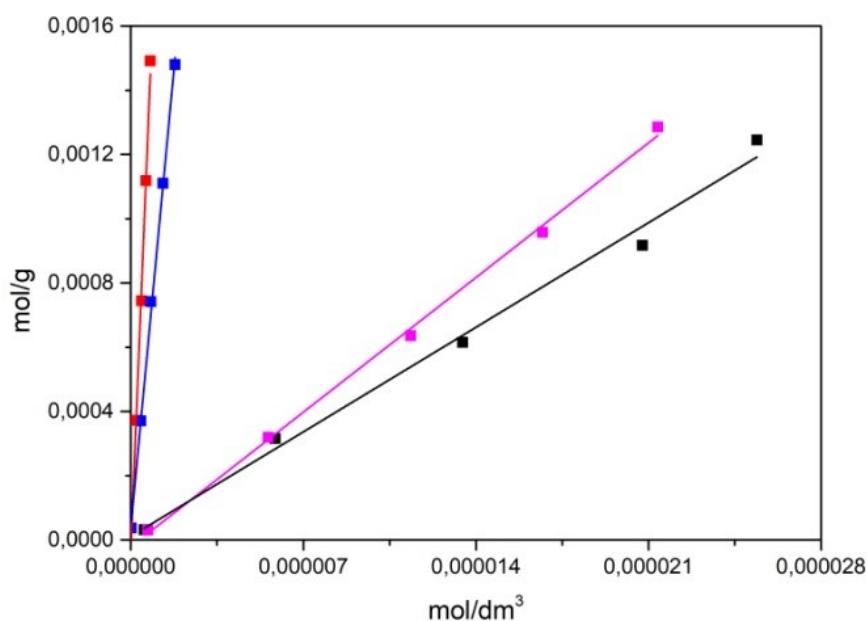
elektronů pyridinového kruhu a naftalenového jádra, které navyšují adsorpční účinnost HDP-vermikulitu. Podobně tomu je i u BTMA-vermikulitu, který byl při adsorpci fenolu méně účinný než TMA-vermikulit, ovšem u adsorpce 2-methylnaftalenu má již účinnost vyšší. Adsorpční izotermy jsou srovnány na obrázku 30.

Tabulka 34: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu.

Adsorbent/modely izoterem	Lineární	Langmuirův	Freundlichův
BTMA-vermikulit	0,997	0,996	0,995
HDP-vermikulit	0,994	0,992	0,989
HDTMA-vermikulit	0,997	0,995	0,992
TMA-vermikulit	0,988	0,986	0,987

Tabulka 35: Parametry sklonu lineárních izoterem při adsorpci 2-methylnaftalenu.

Adsorbent	Koeficient b
BTMA-vermikulit	59,87
HDP-vermikulit	1868,90
HDTMA-vermikulit	815,09
TMA-vermikulit	46,50



Obrázek 23: Modely lineárních izoterm pro adsorpci 2-methylnaftalenu na modifikované vermikulity, červená: HDP-vermikulit, modrá: HDTMA-vermikulit, černá: TMA-vermikulit fialová: BTMA vermikulit.

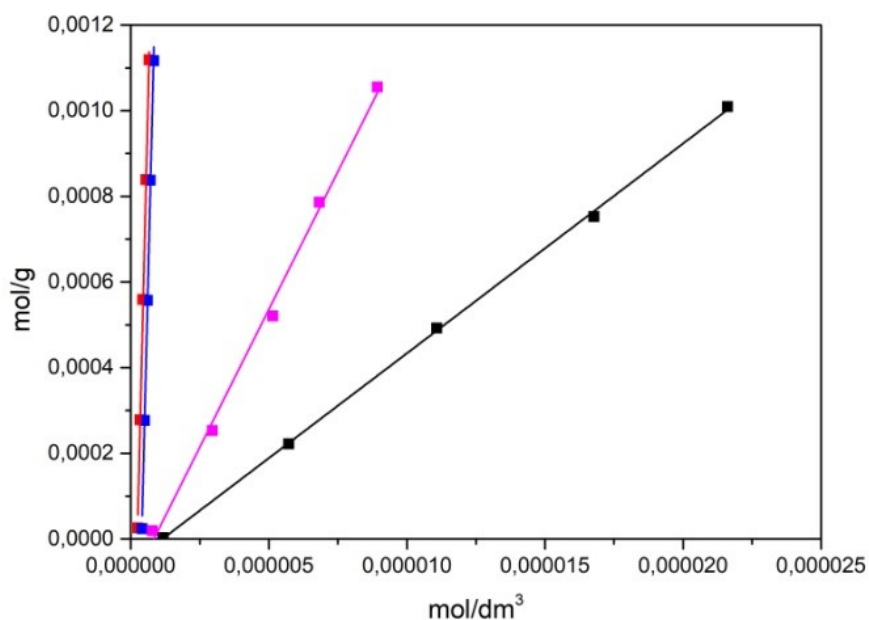
Hodnoty spolehlivosti použitých modelů při hodnocení adsorpce fenanthrenu uvedené v tabulce 36 dosahují nejvyšších hodnot u lineárního modelu. To naznačuje, že testované koncentrace při adsorpci byly velmi nízké, avšak i zde je předpoklad, že při použití vyšších koncentrací by nejlépe vyhovoval Langmuirův model. U adsorpce fenanthrenu, se již začínají projevovat značnější rozdíly v adsorpční účinnosti jednotlivých forem modifikovaných vermikulitů. Nejvyšší adsorpční účinnost vůči fenanthrenu měl HDP-vermikulit a HDTMA-vermikulit, které mají nepolární charakter a tudíž je na tyto typy sorbentů fenathren s hodnotou koeficientu $\log K_{ow}$ 4,46 silně adsorbován. Naproti tomu BTMA a TMA-vermikulit měly vůči fenanthrenu velmi nízké adsorpční účinnosti. Rozdíl mezi HDP a HDTMA-vermikulity není tak výrazný, ovšem rozdíl mezi BTMA a TMA-vermikulitem je již více než trojnásobný. Na adsorpci fenathrenu na HDP a HDTMA-vermikulit má hlavní vliv zřejmě charakter sorbentu, velikost a tvar molekuly fenanthrenu a také výška mezivrstevného prostoru, která je u obou modifikovaných vermikulitů srovnatelná, a proto nejsou pozorovány výrazné rozdíly v adsorpční účinnosti. Parametry sklonu křivek popisujících adsorpci fenanthrenu jsou uvedeny v tabulce 37. Lineární izotermy jsou srovnány na obrázku 31.

Tabulka 36: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenanthrenu.

Adsorbent/modely izoterem	Lineární	Langmuirův	Freundlichův
BTMA-vermikulit	0,989	0,918	0,896
HDP-vermikulit	0,994	0,983	0,984
HDTMA-vermikulit	0,994	0,847	0,926
TMA-vermikulit	0,999	0,982	0,996

Tabulka 37: Parametry sklonu lineárních izoterem při adsorpci fenanthrenu.

Adsorbent	Koeficient b
BTMA-vermikulit	128,72
HDP-vermikulit	2622,46
HDTMA-vermikulit	2581,75
TMA-vermikulit	49,96



Obrázek 31: Modely lineárních izoterem pro adsorpci fenanthrenu na modifikované vermikulity, červená: HDP-vermikulit, modrá: HDTMA-vermikulit, černá: TMA-vermikulit, fialová: BTMA vermikulit.

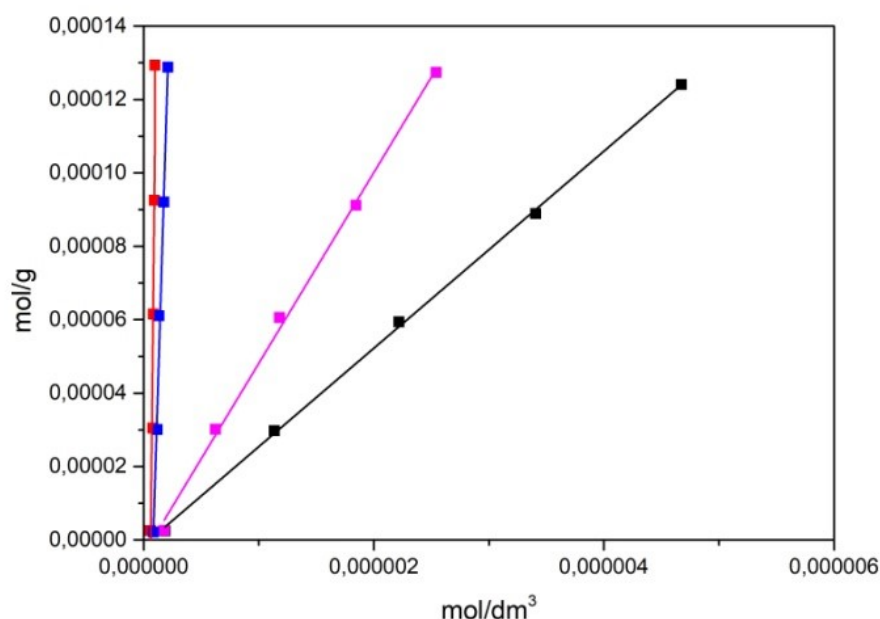
Při adsorpci fluoranthenu byly zjištěné hodnoty spolehlivosti podobné jako v případě fenanthrenu, a sice nejvyšší hodnoty byly dosaženy u lineárního modelu (viz tabulka 38). Adsorpční účinnost jednotlivých modifikovaných vermikulitů byla také velmi podobná. Díky vysokému koeficientu $\log K_{ow}$ 5,16, a také velikosti a tvaru molekuly fluoranthenu, byly nejvhodnějšími adsorbenty HDP a HDTMA-vermikulit. Velikost mezivrstevného prostoru u těchto typů modifikovaných vermikulitů umožňuje výrazný příjem molekul fluoranthenu do jejich struktury. Rozdíly mezi sklonem lineární křivky také naznačují, že HDP-vermikulit byl mnohem účinnější v adsorpci, pravděpodobně z důvodů interakcí π elektronů pyridinového jádra a aromatických kruhů fluoranthenu. V případě BTMA a TMA-vermikulitů byly zjištěny výrazně nižší hodnoty, což ukazuje na výrazné rozdíly v adsorpční účinnosti vůči fluoranthenu. Mezivrstevný prostor vermikulitů modifikovaných kationy s krátkými uhlovodíkovými řetězci nemá takovou mocnost, a proto zřejmě není schopen pojmout větší množství stéricky objemnějších molekul fluoranthenu. Parametry sklonu křivek zjištěné při hodnocení adsorpce fluoranthenu jsou uvedeny v tabulce 39 a jednotlivé izotermy jsou srovnány na obrázku 32.

Tabulka 38: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fluoranthenu.

Adsorbent/modely izoterem	Lineární	Langmuirův	Freundlichův
BTMA-vermikulit	0,992	0,964	0,983
HDP-vermikulit	0,997	0,983	0,984
HDTMA-vermikulit	0,994	0,879	0,822
TMA-vermikulit	0,995	0,992	0,899

Tabulka 39: Parametry sklonu lineárních izoterem při adsorpci fluoranthenu.

Adsorbent	Koeficient b
BTMA-vermikulit	71,38
HDP-vermikulit	3967,47
HDTMA-vermikulit	1308,74
TMA-vermikulit	26,79



Obrázek 32: Modely lineárních izoterm pro adsorpci fluoranthenu na modifikované vermikulity, červená: HDP-vermikulit, modrá: HDTMA-vermikulit, černá: TMA-vermikulit fialová: BTMA vermikulit.

3.3.2. Zhodnocení adsorpční účinnosti modifikovaných forem vermikulitů při vsádkové adsorpci

Ze závěrečného srovnání účinnosti jednotlivých typů modifikovaných vermikulitů (tabulka 40) vyplývá, že nejúčinnějšími adsorbenty byly vermikulity HDP a HDTMA. Kromě fenolu prokázal HDP-vermikulit nejvyšší adsorpční účinnost vůči všem ostatním látkám. Druhým nejlepším adsorbentem byl HDTMA-vermikulit, který měl při adsorpci fenolu dokonce nejvyšší účinnost. Z výsledků je patrné že se při adsorpci silně podílely koeficienty $\log K_{ow}$ sorbovaných látek, a také interakce π elektronů pyridinového jádra a aromatických kruhů. Rozdíly chování mezi BTMA a TMA-vermikulitem lze také vysvětlit pomocí hodnot koeficientů K_{ow} adsorbovaných látek a interakcí π elektronů. Při adsorpci fenolu a indolu převažoval v adsorpční účinnosti TMA-vermikulit, který vykazoval u fenolu dokonce vyšší maximální adsorbované množství než HDP-vermikulit. Při adsorpci látek s vyšším koeficientem $\log K_{ow}$ (2-methylnaftalen, fenanthren a fluoranthen) se již projevila vyšší adsorpční účinnost BTMA-vermikulitu.

Tabulka 40: Hodnocení jednotlivých adsorbentů na základě jejich adsorpčních účinností při adsorpci vybraných látek.

Testovaná látka	1. Pořadí	2. Pořadí	3. Pořadí	4. Pořadí
Fenol	HDTMA-VMT	TMA-VMT	HDP-VMT	BTMA-VMT
Indol	HDP-VMT	HDTMA-VMT	TMA-VMT	BTMA-VMT
2-methylnaftalen	HDP-VMT	HDTMA-VMT	BTMA-VMT	TMA-VMT
Fenanthren	HDP-VMT	HDTMA-VMT	BTMA-VMT	TMA-VMT
Fluoranthren	HDP-VMT	HDTMA-VMT	BTMA-VMT	TMA-VMT

3.3.3. Vsádková sorpce organických látek z fenol-čpavkové vody

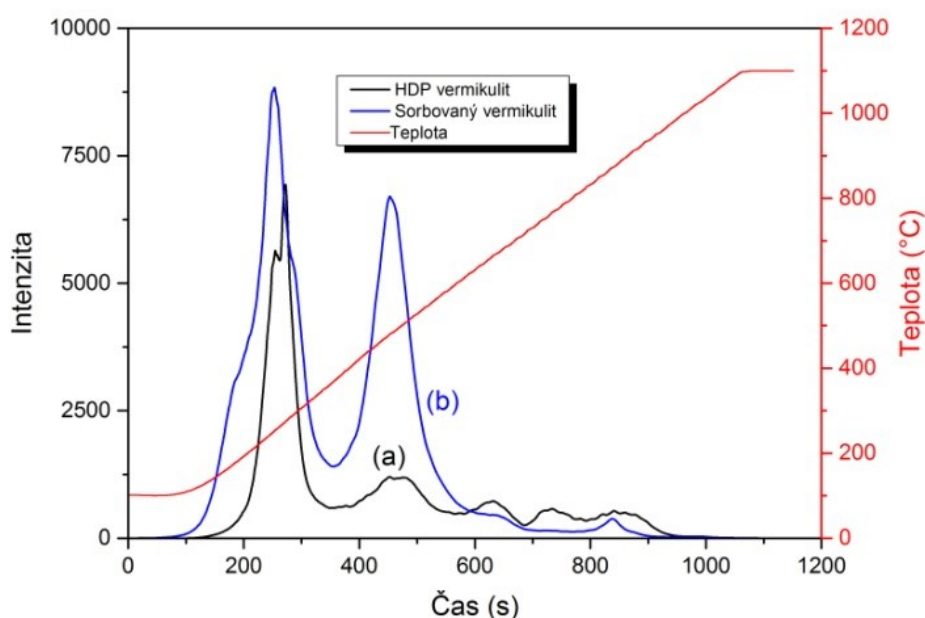
Pro zkoumání sorpční účinnosti organicky modifikovaných vermikulitů při aplikaci na reálnou odpadní vodu byl na základě prokázaných adsorpčních vlastností vybrán HDP-vermikulit, který byl použit pro sorpci organických látek z fenol-čpavkové vody. Tato odpadní voda, dodaná partnerem z koksárenského průmyslu, byla vhodným vzorkem, jelikož se jedná o jednu z nejvíce znečištěných průmyslových vod právě organickými látkami. Tato voda a dostatečná doba pro sorpci zaručovaly kompletní naplnění sorpční kapacity modifikovaného vermikulitu.

Nejprve byla provedena analýza obsahu organického uhlíku na testované fenol-čpavkové vodě. Vsádka 20 gramů modifikovaného HDP-vermikulitu byla přidána do 1 dm³ znečištěné vody, viz obrázek 33 (a), a za průběžného míchání probíhala sorpce po dobu 7 dní. Poté, viz obrázek 33 (b), byl použitý vermikulit znovu charakterizován. Fenol-čpavková voda byla znovu analyzována a byl v ní stanoven obsah organického uhlíku po sorpci. Výsledky prokázaly 30 % úbytek znečišťujících organických látek. Srovnání sorbentů před a po použití je zobrazeno na obrázku 33 (c).

Analýza obsahu fázového uhlíku byla provedena na zfiltrovaném a vysušeném vzorku použitého modifikovaného HDP-vermikulitu pro potvrzení adsorpce organických látek. Výsledky analýzy jsou znázorněny na obrázku 34.



Obrázek 33: Srovnání znečištěné odpadní vody před a po vsádkové sorpci se sorbentem před a po použití (a) fenol-čpavková voda před použitím, (b) fenol-čpavková voda po vsádkové sorpci, (c) HDP-vermikulit před (vlevo) a po použití (vpravo).

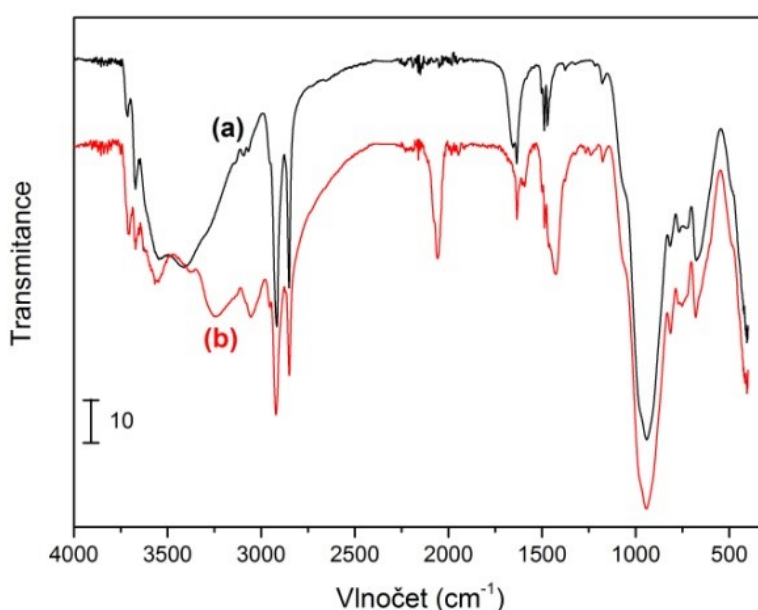


Obrázek 34: Analýza obsahu fázového uhlíku (a) modifikovaného vermikulitu, (b) vermikulitu po adsorpci.

Z uvedeného záznamu analýzy obsahu fázového uhlíku je patrný nárůst plochy prvního píku při teplotách 100 – 350 °C a je zde také nová odezva v oblasti 350 – 550 °C reprezentující aromatické sloučeniny, které se ve fenol-čpavkové vodě vyskytují ve vysokých koncentracích [11]. Hodnota obsahu fázového uhlíku po adsorpci byla 19,7 % hm. oproti původním 11,6 % hm. Z toho vyplývá, že HDP-vermikulit adsorboval 81 mg.g⁻¹ organických látek.

Na obrázku 35 jsou srovnány FTIR spektra vzorku modifikovaného vermikulitu (a) před a (b) po adsorpci organických látek obsažených ve fenol-čpavkové vodě. Oproti

modifikovanému vermikulitu došlo ke změně tvaru širokého pásu nad 3000 cm^{-1} , kde se objevily i nové vibrační pásy (např. 3200 cm^{-1}), které budou pravděpodobně odpovídat přítomnosti N-H vazeb ve vzorku. Ve spektru se také objevil velmi intenzivní pás na pozici 2059 cm^{-1} , který odpovídá přítomnosti dusíku ve vzorku ($\text{N}=\text{C}=\text{N}$) [105]. Navíc u pásů 2953 (původně jen raménko) a 2871 cm^{-1} (nebyl původně detekován) došlo k nárůstu intenzity, což odpovídá vyššímu zastoupení $-\text{CH}_3$ skupin ve vzorku oproti modifikovanému vermikulitu. Nové intenzivní pásy v oblasti $3010 - 3080\text{ cm}^{-1}$ odpovídající vibracím aromatických vazeb potvrzují také adsorpci aromatických látek z fenol-čpavkové vody.



Obrázek 34: FTIR spektra (a) modifikovaného vermikulitu, (b) vermikulitu po adsorpci.

3.4. Dynamická adsorpce vybraných látek

Při zkoumání sorpčních vlastností v dynamické (průtokové) sorpci byly použity vermikulity modifikované kationy HDP, HDTMA a TMA. Celkem bylo provedeno 11 testů s cílem popisu dějů při využití jednotlivých modifikovaných vermikulitů a následně rovněž při použití jejich směsí. První tři testy byly zaměřeny na přizpůsobení fyzikálních podmínek adsorpce. Jednalo se o úpravu rychlosti průtoku a tlaku v náplňovém filtru. Při testech byla použita směs uvedených látek, buď fenol, indol, 2-methylnaftalen, fenanthren a fluoranthen nebo ibuprofen a diclofenak, protože v odpadních vodách se tyto látky vyskytují obecně

ve směsích s jinými látkami, a rovněž by testování jednotlivých látek bylo zdlouhavé a ekonomicky náročné.

3.4.1. Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 1

Při prvním testu byl náplňový filtr naplněn pouze přírodním, nemodifikovaným vermikulitem. Avšak jeho malá zrnitost a také silně hydrofilní vlastnosti neumožňovaly téměř žádný průtok vodného roztoku. Z toho důvodu byla pro další testy vždy připravena směs praného křemičitého písku (zrnitost 0,8 – 1,2 mm) a modifikovaného vermikulitu. Tato směs byla připravena mimo těleso filtru dle stanoveného hmotnostního podílu mezi pískem a vermikulitem a poté umístěna do filtru. Zbytek filtru byl vždy doplněn pískem po okraj, aby nedocházelo k posunu náplně do horní oblasti filtru při zvýšení tlaku v aparatuře.

3.4.2. Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 2

Pro druhý test byl filtr naplněn směsí písku a HDP-vermikulitu v poměru 1:1, tudíž bylo smíseno 200 g vermikulitu s 200 g písku. Tato směs byla vložena do filtru a zbytek prostoru byl vyplněn pouze pískem. Tento test sice umožňoval minimální průtok skrze připravenou směs, avšak ve filtru docházelo k postupnému nárůstu tlaku až na hranici 10 bar, který by způsobil roztržení filtru popř. některých dalších součástí aparatury. Pro následující testy byl zvolen poměr mezi vermikulitem a pískem 3:1.

3.4.3. Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 3

Třetí test byl proveden pro zhodnocení adsorpčních vlastností čistého křemičitého písku, z důvodu stanovení adsorbovaného množství každé látky na písek. Takto zjištěné množství pak bylo odečteno od celkového adsorbovaného množství dané látky v následujících testech, a bylo tak stanoveno množství každé látky adsorbované pouze na modifikované formy vermikulitu. Průtok náplní křemičitého písku byl nastaven na $1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ a tlak byl po celou dobu testu 0,1 bar. V tabulce 41 jsou uvedena množství jednotlivých látek adsorbovaných na 1 kg křemičitého písku.

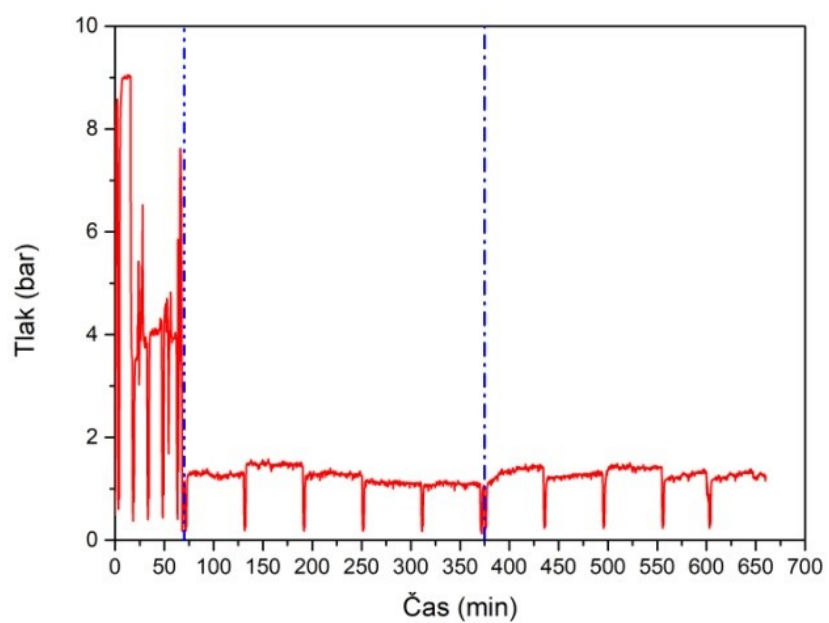
Tabulka 41: Množství vybraných látek adsorbovaných na 1 kg křemičitého písku (test č. 3).

Stanovovaná látka	mg / 1 kg písku
Fenol	2,26
Indol	8,16
2-methylnaftalen	14,62
Fenanthren	6,38
Fluoranthren	12,35

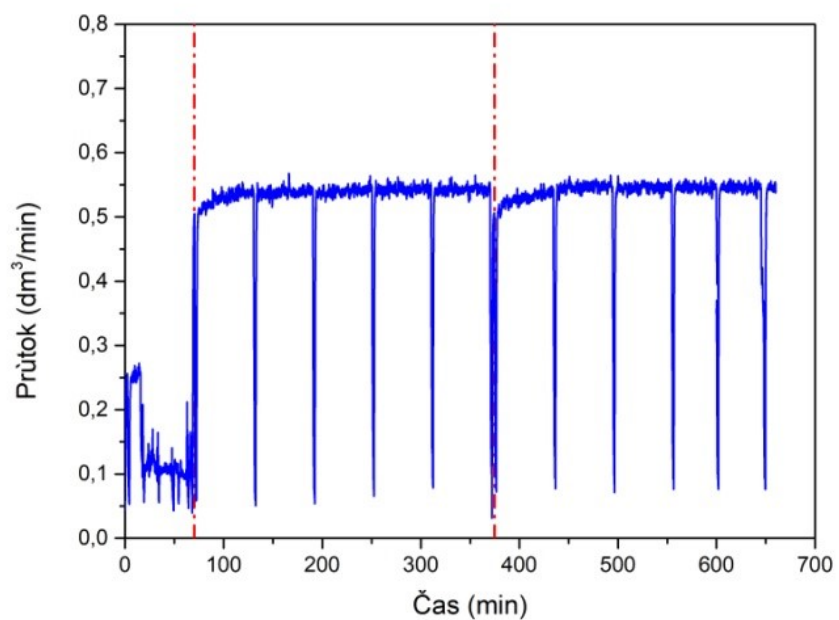
3.4.4. Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 4

Test č. 4 již byl využit pro studium sorpčních vlastností HDP-vermikulitu. Ten byl smísen s křemičitým pískem v poměru 1:3 (100 g HDP-vermikulitu a 300 g písku). Při tomto testu bylo použito 300 l vody (z vodovodního řádu), ve které byly rozpuštěny navážky vybraných látek dle tabulky 22 v kapitole 2.6.3 v experimentální části. V první části testu docházelo ke zvýšení tlaku, způsobeném hutnou náplní filtru, která zapříčinila nízký průtok kontaminované vody. Z tohoto důvodu byl tento test dvakrát přerušen a pokračoval vždy následující den. Počet odebraných vzorků byl proto výrazně vyšší než u následujících testů, kde již byl poměr HDP vermikulitu a křemičitého písku upraven na konečný vyhovující poměr 1:10.

Ze záznamu tlaku a průtoku zobrazených na obrázcích 36 a 37 vyplývá, že v první části testu se tlakový odpor filtru pohyboval v rozmezí od 1 do 9 bar, kdy již hrozilo roztržení filtru. Průtok postupně poklesl z $0,2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ na $0,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Proto byla na konci první části náplň filtru promísena za pomoci nerezové tyčinky. V následujících částech se již tlak pohyboval pod 2 bar a průtok byl v prvních 60 minutách přibližně $0,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ a po zbytek testu $0,55 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

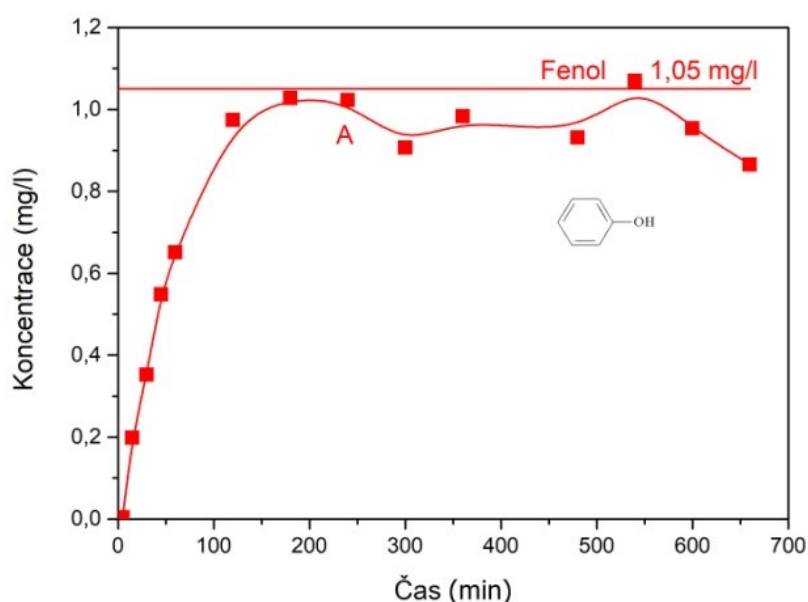


Obrázek 36: Záznam tlaku při testu č. 4.



Obrázek 37: Záznam průtoku při testu č. 4.

Na obrázku č. 38 je znázorněna průniková křivka pro fenol (koeficient $\log K_{ow}$ 1,46), který byl adsorbován na 100g HDP-vermikulitu. Jednalo se o jeden z prvotních testů, kdy byla náplň filtru tvořena v poměru 1:3, viz výše uvedený text. Počáteční koncentrace fenolu v roztoku byla $1,05 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Z průnikové křivky lze vyčíst, že již při první hodině testu docházelo k rychlému nárůstu koncentrace fenolu na výstupu z kolony a po čtyřech hodinách (bod A) byla sorpční kapacita HDP-vermikulitu pro fenol zcela naplněna. V tomto čase proteklo skrze náplňový filtr $39,6 \text{ dm}^3$ kontaminované vody. Maximální adsorpční výnos při adsorpci fenolu na HDP-vermikulit byl 19,8 % z celkového množství fenolu prošlého kolonou.



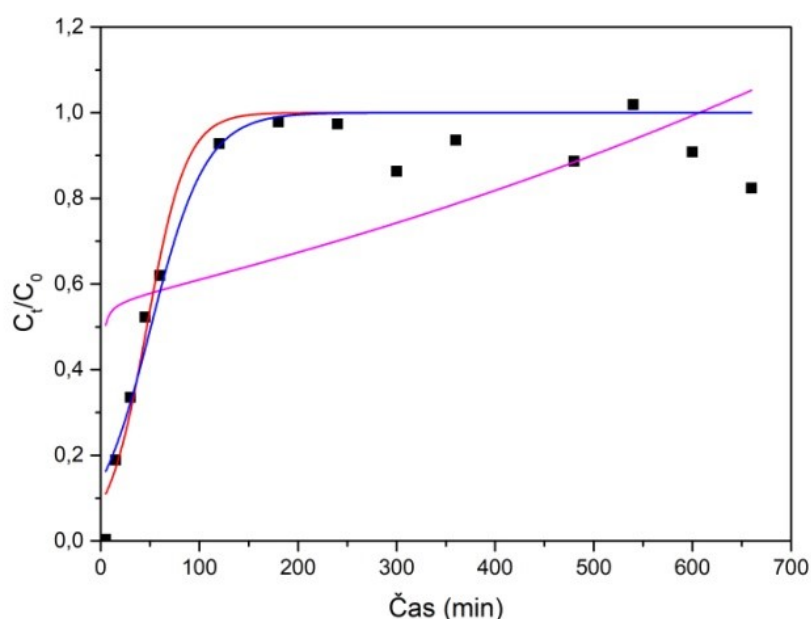
Obrázek 38: Průniková křivka fenolu (test č. 4).

Při hodnocení sorpčních vlastností jednotlivých látek pro modifikované formy vermikulitu byly použity pro vyhodnocení naměřených dat modely průřezových křivek: Thomasův model, Yoon a Nelsonův model a model BDST. V tabulce 42 jsou srovnány hodnoty spolehlivosti jednotlivých modelů, z nichž vyplývá, že pro popis adsorpce fenolu na modifikovaný vermikulit je nejvhodnější Thomasův model. Thomasův model adsorpce lze využít pro odhad průlomových křivek a také pro popis výkonu adsorpčního sloupce čili pro stanovení maximální sorpční kapacity sorbentu. Při kompetitivní adsorpci několika rozdílných látek na jeden sorbent však mají výsledné adsorpční kapacity vypočtené dle Thomasova

modelu zkreslené hodnoty. Rovnice Thomasova modelu totiž neobsahuje informace o vzájemném působení jednotlivých sorbatů vůči sobě navzájem ani vůči sorbentu z čehož vyplývá, že byl zkonstruován pro predikci adsorpce jedné látky. Z tohoto důvodu, budou pro zhodnocení adsorpční účinnosti jednotlivých modifikovaných forem vermikulitu využity vypočtené Thomasovy rychlostní konstanty, jež udávají množství adsorbované látky v závislosti na průtoku. Vypočtená Thomasova rychlostní konstanta pro adsorpci fenolu na HDP-vermikulit má hodnotu $0,05016 \text{ ml.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$. Vynesené modelové křivky jsou zobrazeny na obrázku 39.

Tabulka 42: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 4).

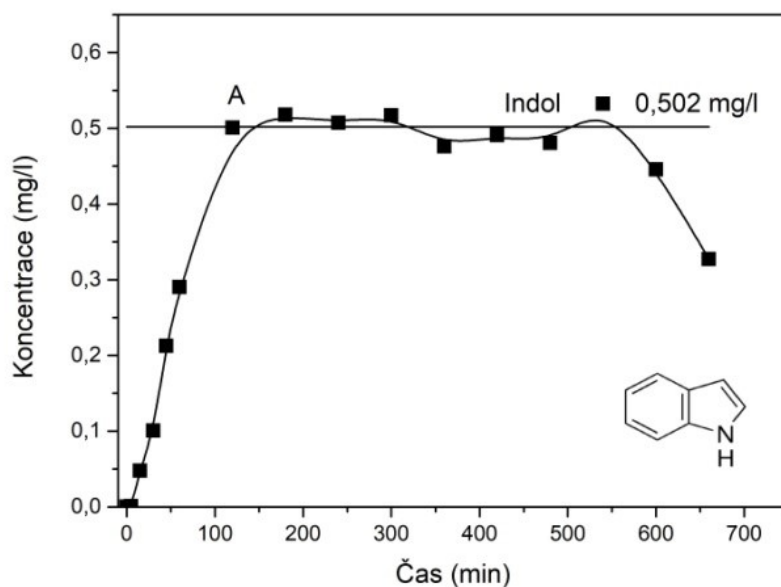
Použitý model	R^2
Thomasův model	0,926
Yoon a Nelsonův model	0,915
BTSD model	0,376



Obrázek 39: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 4), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

Na obrázku 40 je znázorněna průniková křivka indolu (koeficient $\log K_{ow}$ 2,14), počáteční koncentrace byla $0,502 \text{ mg.dm}^{-3}$. Podobně jako u fenolu i u indolu došlo

k rychlému naplnění sorpční kapacity sorbentu pro tuto látku (bod A). Již 120 minut po začátku testu dosáhla hodnota na výstupu z filtru původní koncentrace. V čase od 120 do 300 minut docházelo také k překročení původní koncentrace, což napovídá, že pravděpodobně došlo k vytěšňování molekul indolu z aktivních míst HDP-vermikulitu dalšími látkami s vyšší afinitou vůči sorbentu. Za tuto dobu byl maximální adsorpční výnos 27 % z celkového množství, které proteklo kolonou.

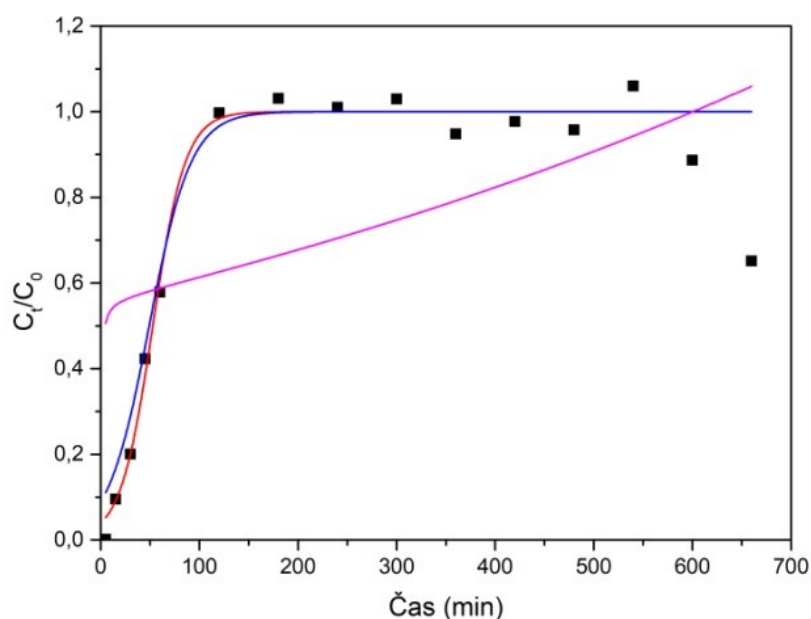


Obrázek 40: Průniková křivka indolu (test č. 4).

V tabulce 43 jsou srovnány hodnoty spolehlivosti jednotlivých modelů při adsorpci indolu. Dle výsledků je pro popis adsorpce indolu nejvhodnější Thomasův model a vypočtená rychlostní konstanta má hodnotu $0,06084 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ z čehož plyne, že se indol na HDP-vermikulit adsorboval lépe, než fenol. Vynesené modelové křivky jsou zobrazeny na obrázku 41.

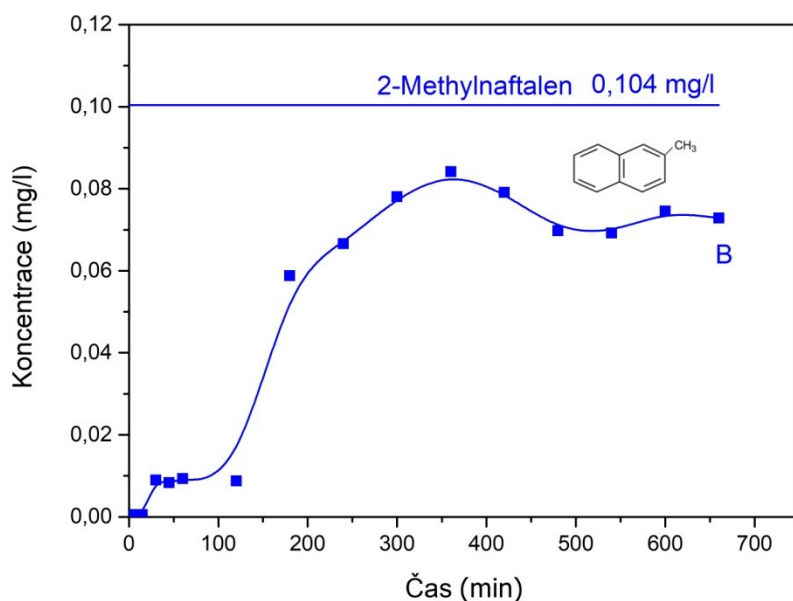
Tabulka 43: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 4).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,917
Yoon a Nelsonův model	0,904
BTSD model	0,361



Obrázek 41: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 4), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

Na obrázku 42 je znázorněna průniková křivka 2-methylnaftalenu (koeficient $\log K_{ow}$ 3,86), počáteční koncentrace byla $0,104 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. K adsorpci 2-methylnaftalenu na počátku testu docházelo ve velké míře a jeho koncentrace na výstupu se v průběhu této hodiny téměř nezvyšovala. V následujících čtyřech hodinách se jeho koncentrace na výstupu začala zvyšovat až do uplynutí šesti hodin. V tomto okamžiku se růst zastavil a došlo také k poklesu koncentrace na výstupu, což napovídá, že mohlo dojít k vytěsňování fenolu a indolu jako látek s nižší afinitou vůči sorbentu. Z této křivky lze odvodit, že k naplnění sorpční kapacity HPD-vermikulitu pro 2-methylnaftalen nedošlo v průběhu celého testu. Maximální adsorpční výnos 2-methylnaftalenu byl 50,6 % z celkového množství, které protéklo kolonou.

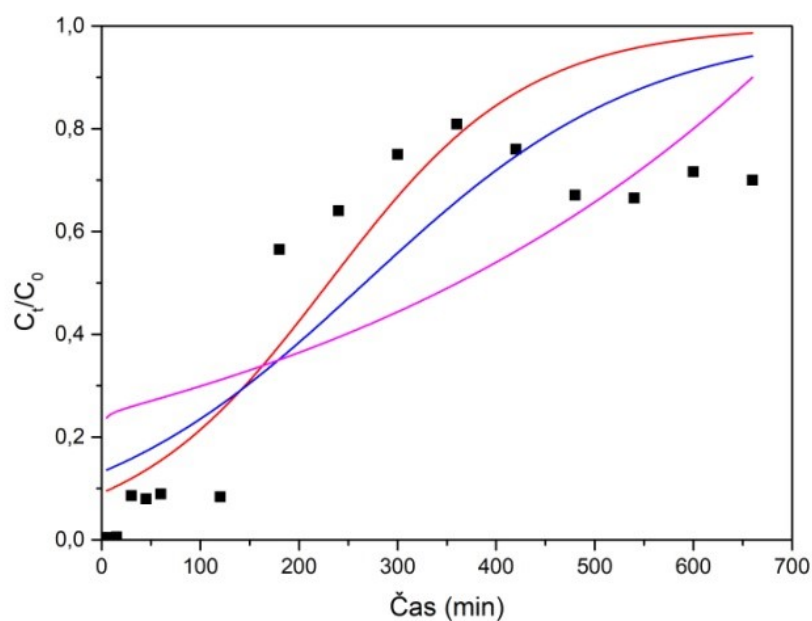


Obrázek 42: Průniková křivka 2-methylnaftalenu (test č. 4).

Srovnání parametrů spolehlivosti je uvedeno v tabulce 44 a z výsledných hodnot je patrné, že pro popis adsorpce 2-methylnaftalenu je nejvhodnější Thomasův model. Pokles koeficientu spolehlivosti R^2 pod hodnotu 0,8 již však poukazuje na velmi nízkou shodu modelu s experimentálními daty. Hodnota Thomasovy rychlostní konstanty je u adsorpce 2-methylnaftalenu $0,00999 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$. Průnikové modelové křivky jsou srovnány na obrázku 43.

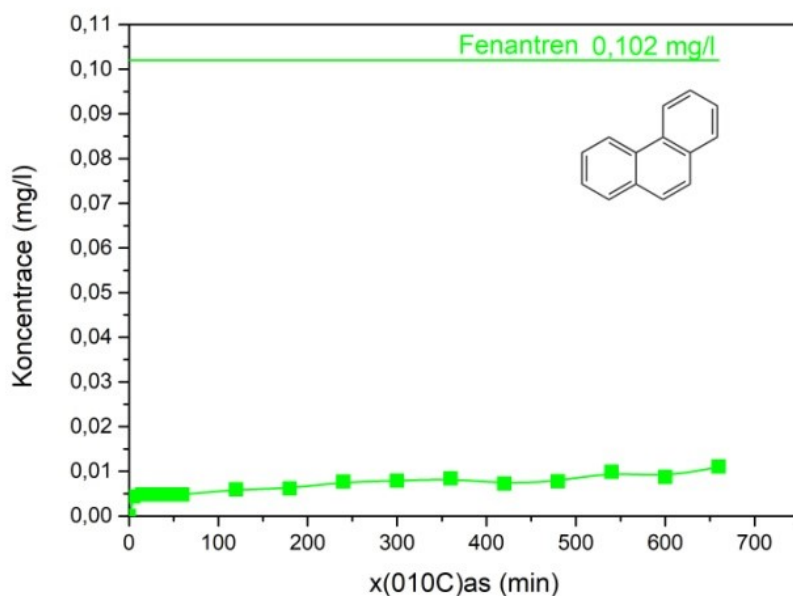
Tabulka 44: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu (test č. 4).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,721
Yoon a Nelsonův model	0,702
BTSD model	0,538

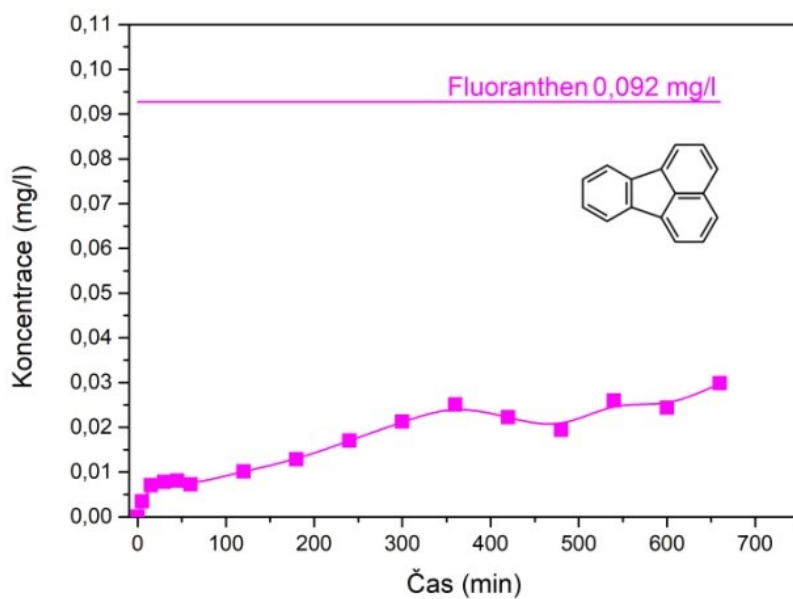


Obrázek 43: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu (test č. 4), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

Na obrázku 44 a 45 jsou uvedeny průnikové křivky fenanthrenu ($\log K_{ow}$ 4,46) a fluoranthenu ($\log K_{ow}$ 5,16), které byly adsorbovány na 100 g HDP-vermikulitu. Počáteční koncentrace byly $0,102 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ pro fenanthren a $0,092 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ pro fluoranthén. Tyto nízké koncentrace byly použity z důvodu nízké rozpustnosti obou látek ve vodě.



Obrázek 44: Průniková křivka fenanthrenu (test č. 4).



Obrázek 45: Průniková křivka fluoranthenu (test č. 4).

Z obou těchto křivek lze vyčíst, že k naplnění sorpční kapacity u těchto dvou látek zdaleka nedošlo. V první hodině pokusu, podobně jako u adsorpce 2-methylnaftalenu, k nárůstu koncentrace na výstupu nedocházelo, což svědčí o velmi dobré sorpční účinnosti

vůči těmto dvěma látkám. V následujících hodinách pokusu se koncentrace fenanthrenu začala mírně zvyšovat, avšak nedosáhla vstupní koncentrace dané látky. Z toho lze usuzovat, že daných 100 g HDP-vermikulitu je schopno adsorbovat další množství této látky. U sorpce fluoranthenu k navyšování koncentrace na výstupu téměř nedocházelo a po celou dobu testu byla téměř konstantní. Z těchto průnikových křivek lze odvodit, že HDP-vermikulit je výborným sorbentem vůči fenanthrenu a fluoranthenu. Maximální adsorpční výnos těchto dvou látek byl 92 % z celkového množství fenanthrenu a 79 % z celkového množství fluoranthenu.

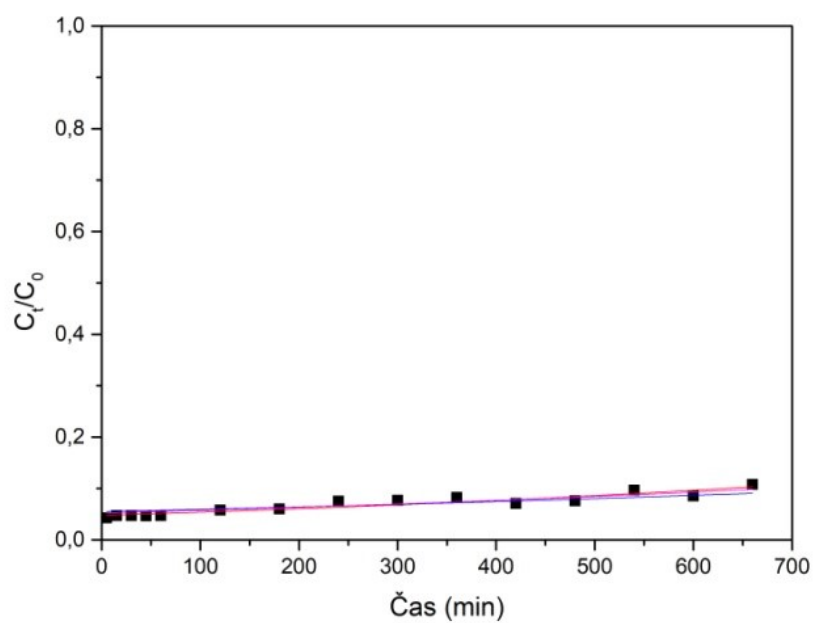
Srovnání vypočtených hodnot spolehlivosti jednotlivých modelů při adsorpci fenanthrenu a fluoranthenu je uvedeno v tabulkách 45 a 46. Pro popis adsorpce fenanthrenu i fluoranthenu je také nejvhodnější Thomasův model. Thomasova rychlostní konstanta má hodnotu $0,00126 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ u fenanthrenu a $0,00243 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ u fluoranthenu. Vynesené modelové křivky jsou zobrazeny na obrázku 46 a 47.

Tabulka 45: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 4).

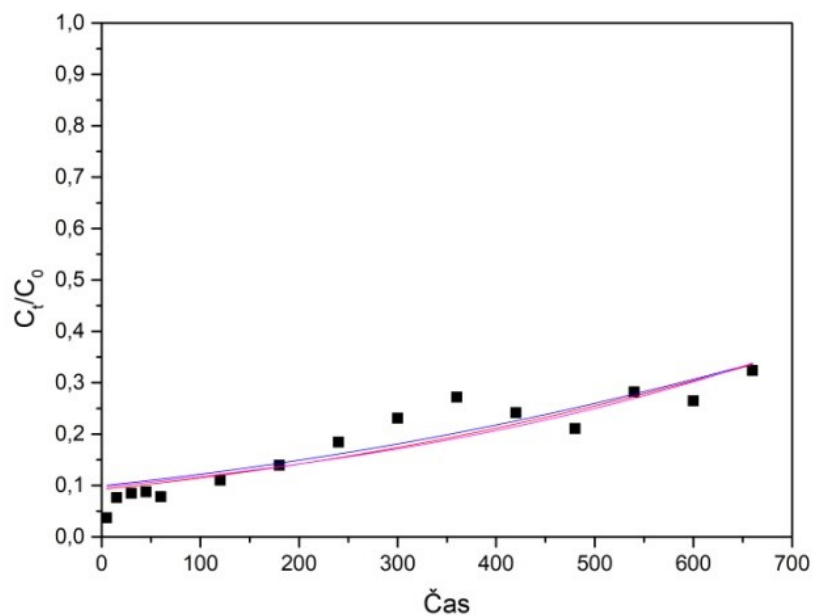
Použitý model	R^2
Thomasův model	0,869
Yoon a Nelsonův model	0,767
BTSD model	0,838

Tabulka 46: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 4).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,836
Yoon a Nelsonův model	0,830
BTSD model	0,818



Obrázek 46: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 4), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

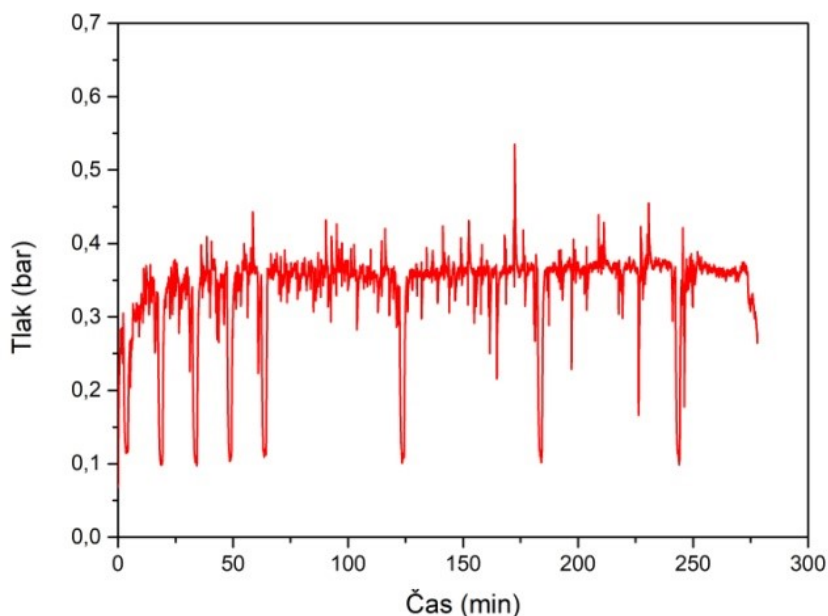


Obrázek 47: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 4), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

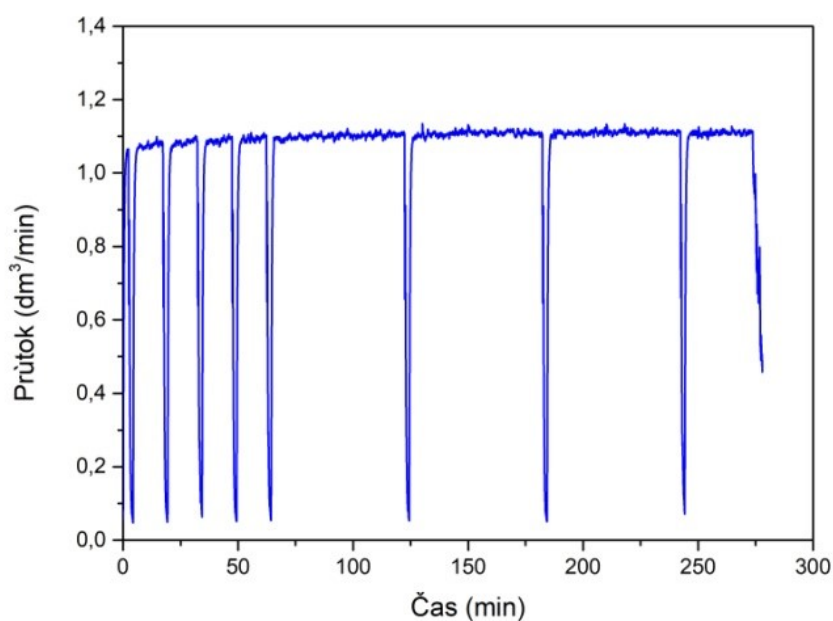
3.4.5. Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 5

Test č. 5 byl použit pro zkoumání sorpčních vlastností HDP-vermikulitu vůči vybraným látkám při nových fyzikálních podmínkách. Na rozdíl od předchozího testu byla připravena směs HDP-vermikulitu a písku v poměru 1:10 (100 g HDP-vermikulitu a 1000 g křemičitého písku). Tato změna vedla jednak ke zrychlení průtoku a tudíž k menšímu počtu odebraných vzorků v průběhu testu a jednak také ke snížení tlaku v aparatuře. Při tomto testu bylo použito 300 dm³ vody, ve které byly rozpuštěny navážky vybraných látek dle tabulky 23 v kapitole 2.6.3 v experimentální části. Také bylo při tomto testu ověřeno, jestli nedochází ke snižování původní koncentrace látek v primární nádrži. První vzorek, který se odebírá před začátkem testu z primární nádrže, byl odebrán znovu těsně před ukončením testu ze stejného místa, aby se prokázala stabilní koncentrace jednotlivých látek v průběhu celého testu.

Ze záznamu průběhu tlaku a průtoku zobrazených na obrázku 48 a 49 je patrné, že změny v poměru modifikovaného vermikulitu a křemičitého písku výrazně zlepšily fyzikální podmínky v náplňovém filtru. Průměrný tlak v aparatuře při tomto testu byl 3,5 bar a průtok 1,1 dm³.min⁻¹.

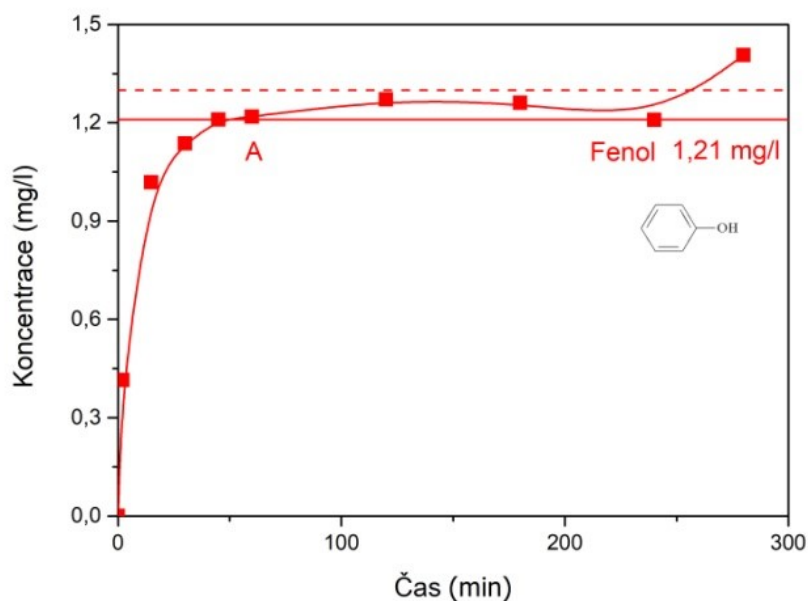


Obrázek 48: Záznam tlaku při testu č. 5.



Obrázek 49: Záznam průtoku při testu č. 5.

Průniková křivka fenolu je zobrazena na obrázku 50. Počáteční koncentrace fenolu byla $1,21 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ a z výsledků je patrné že k dosažení této hodnoty na výstupu z kolony došlo již v 60 minutách. Tento rychlý nárůst koncentrace a tudíž i naplnění sorpční kapacity HDP-vermikulitu odpovídají novým podmínkám sorpce. Za uvedenou dobu proteklo skrze filtr 60 dm^3 znečištěné vody oproti $36,9 \text{ dm}^3$ v předchozím testu a maximální adsorpční výnos fenolu byl 11,8 % oproti původním 19,8 %. Tyto výsledky naznačují, že pro lepší adsorpci fenolu ze znečištěných vod je vhodnější použití nižších průtoků při sanaci reálných odpadních vod. Ve zbývajícím průběhu testu se koncentrace fenolu již nijak neměnila a pohybovala se v rozmezí původní koncentrace. Vzorek odebraný před ukončením testu pro ověření stálosti koncentrace fenolu (vynesený v grafu čárkovanou čarou) prokázal mírné navýšení od původní koncentrace. Očekávané snížení koncentrace v důsledku vytěkání části fenolu se nepotvrdilo a mírné navýšení koncentrace může být způsobeno odchylkou měření.

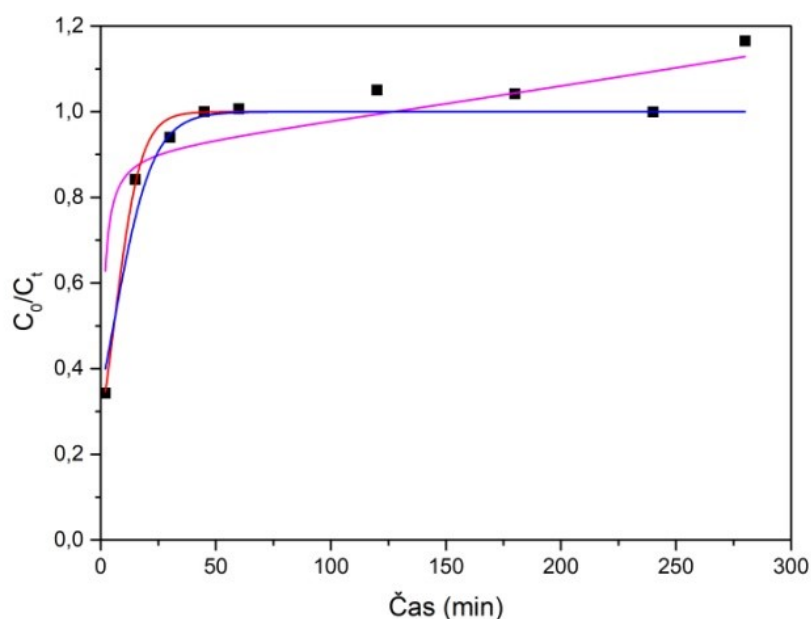


Obrázek 50: Průniková křivka fenolu (test č. 5).

Dle hodnot spolehlivosti jednotlivých použitých modelů uvedených v tabulce 47 je nejvhodnější pro popis adsorpce fenolu i při změnách podmínek adsorpce Thomasův model. Thomasova rychlostní konstanta vypočtená pro test č. 5 je $0,17169 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$. Modelové křivky pro adsorpci fenolu při testu č. 5 jsou zobrazeny na obrázku 51.

Tabulka 47: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 5).

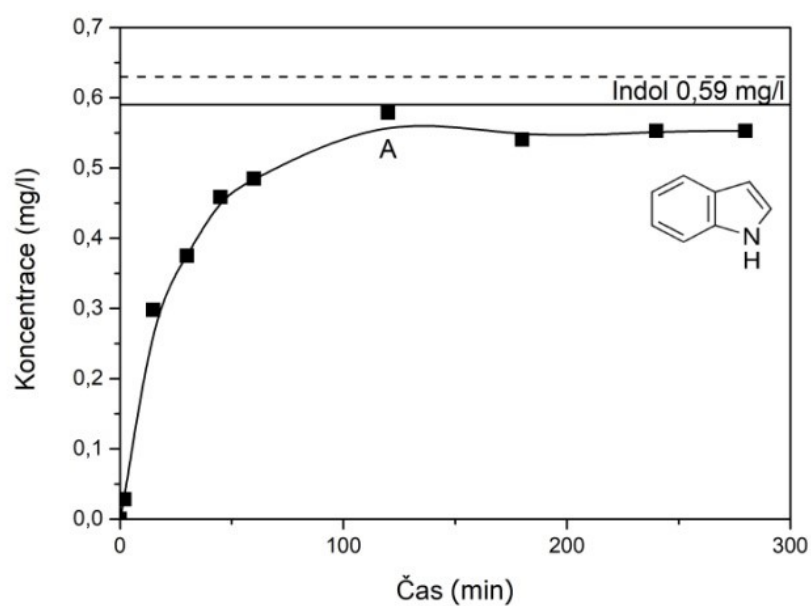
Použitý model	R^2
Thomasův model	0,914
Yoon a Nelsonův model	0,890
BTSD model	0,729



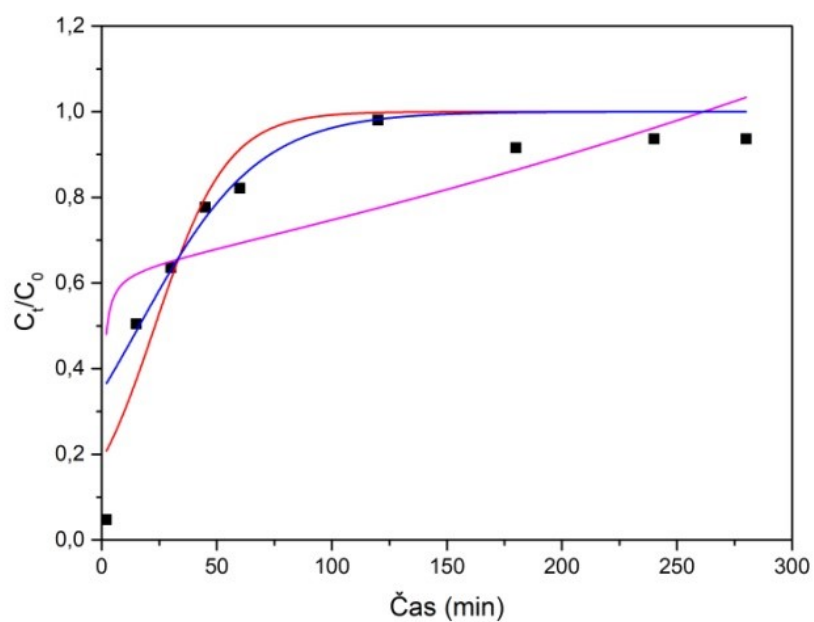
Obrázek 51: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 5), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

Z průnikové křivky indolu (obrázek 52) je patrné, že k dosažení původní koncentrace došlo v čase 120 minut. Nárůst koncentrace na výstupu je však pozvolnější než u testu č. 4, což může naznačovat účinnější adsorpci. Avšak maximální adsorpční výnos indolu při adsorpci na HDP-vermikulit činil 22,5 % z celkového množství prošlého kolonou. Oproti 27 % při testu č. 4 se jedná o mírný pokles způsobený pravděpodobně vyšší rychlostí průtoku. Do této doby protéklo přes filtr 120 dm³ znečištěné vody.

Pro adsorpci indolu při testu č. 5 byl nejvhodnější dle vypočtených hodnot spolehlivosti Thomasův model. Hodnoty spolehlivosti jsou uvedeny v tabulce 48. Rychlostní konstanta u tohoto modelu činila pro adsorpci indolu 0,06340 ml.min⁻¹.mg⁻¹. Modelové křivky pro adsorpci indolu jsou srovnány na obrázku 53.



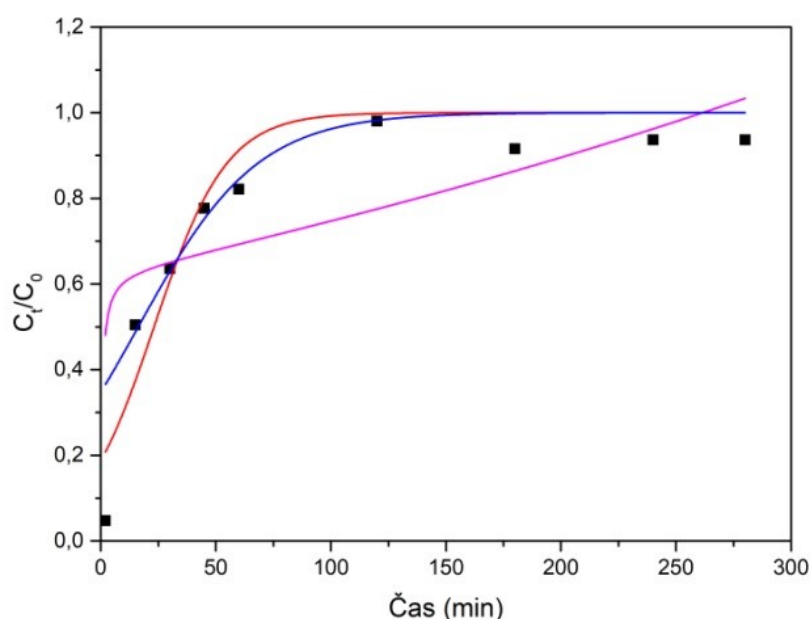
Obrázek 52: Průniková křivka indolu (test č. 5).



Obrázek 53: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 5), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

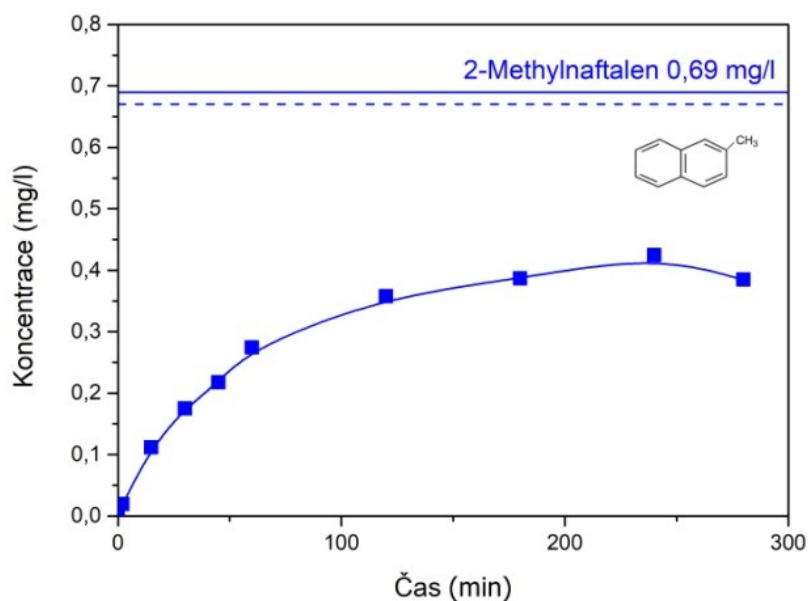
Tabulka 48: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 5).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,892
Yoon a Nelsonův model	0,831
BTSD model	0,549



Obrázek 53: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 5), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

Na obrázku 54 je vynesena průniková křivka 2-methylnaftalenu. Z obrázku je patrné, že k naplnění sorpční kapacity HDP-vermikulitu vůči 2-methylnaftalenu nedošlo. Koncentrace se na výstupu pozvolna zvyšovala po celou dobu testu a i po přečerpání 280 litrů znečištěné vody dosahovala pouze přibližně poloviny původní koncentrace. Kontrolní vzorek na konci testu také prokázal, že se koncentrace 2-methylnaftalenu v nádrži nezměnila. Maximální adsorpční výnos činil 45,2 % z celkového množství stanovované látky oproti 50,6 % v předchozím testu. Tento pokles adsorpční kapacity HDP-vermikulitu je také pravděpodobně způsoben zrychlením průtoku v aparatuře.

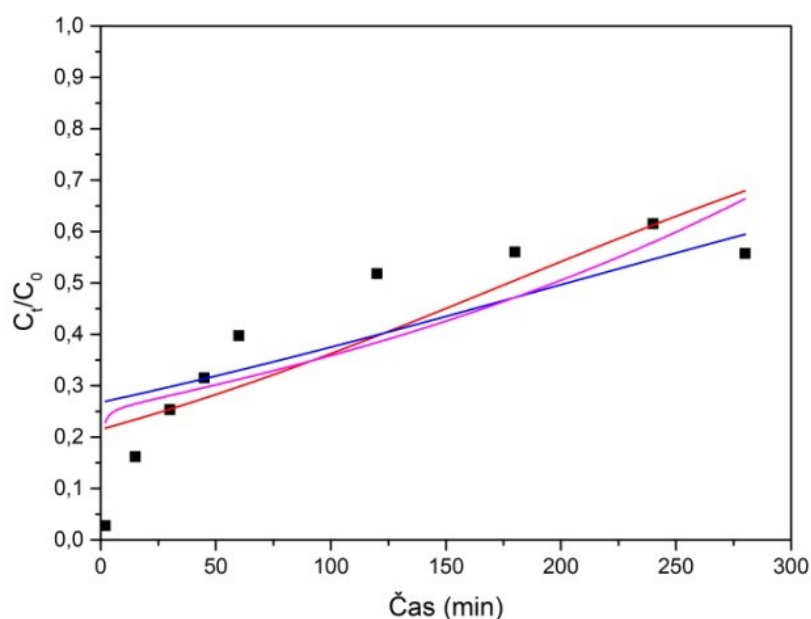


Obrázek 54: Průniková křivka 2-methylnaftalenu (test č. 5).

Z modelových křivek pro adsorpci 2-methylnaftalenu (viz obrázek 55) a také z výsledných hodnot spolehlivosti pro jednotlivé modely (viz tabulka 49) je patrné, že průběh adsorpce při testu č. 5 neodpovídá modelovým situacím. To může být způsobeno např. vytěsňováním molekul 2-methylnaftalenu z aktivních míst modifikovaného vermikulitu látkami s vyšší afinitou k modifikovanému vermikulitu, jako jsou fenanthren a fluoranthren. Dle hodnot spolehlivosti je nejvhodnější pro použití Thomasův model a vypočtená rychlostní konstanta modelu má hodnotu $0,00730 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$.

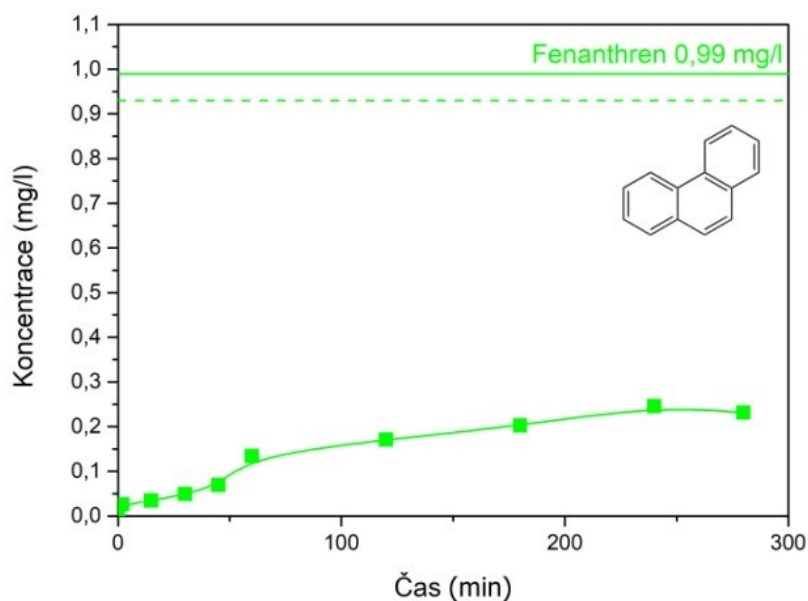
Tabulka 49: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu (test č. 5).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,705
Yoon a Nelsonův model	0,627
BTSD model	0,663



Obrázek 55: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 5), červený-Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

Průniková křivka fenanthrenu (obrázek 56) má velice podobný průběh jako při předešlém testu, kdy sorpce probíhala téměř za pětinnového průtoku. Nárůst koncentrace fenanthrenu je pozvolný, avšak ke konci testu dosáhla hodnoty $0,23 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ oproti $0,03 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ u předchozího testu. Počáteční koncentrace byly u obou testů srovnatelné, a proto je zjevné, že při rychlejšímu průtoku dochází k nižší adsorpci. Maximální adsorpční výnos fenanthrenu z celkového množství prošlého kolonou byl 78,7 %. Oproti 92 % v předchozím testu se jedná o pokles přibližně o 11 %. Kontrolní vzorek prokázal mírné snížení koncentrace mezi začátkem a koncem testu, avšak jelikož se nejedná o silně těkavou látku, pravděpodobně jde o odchylku měření. I v tomto případě se potvrdil vliv rychlosti průtoku kontaminované vody na účinnost adsorpce.

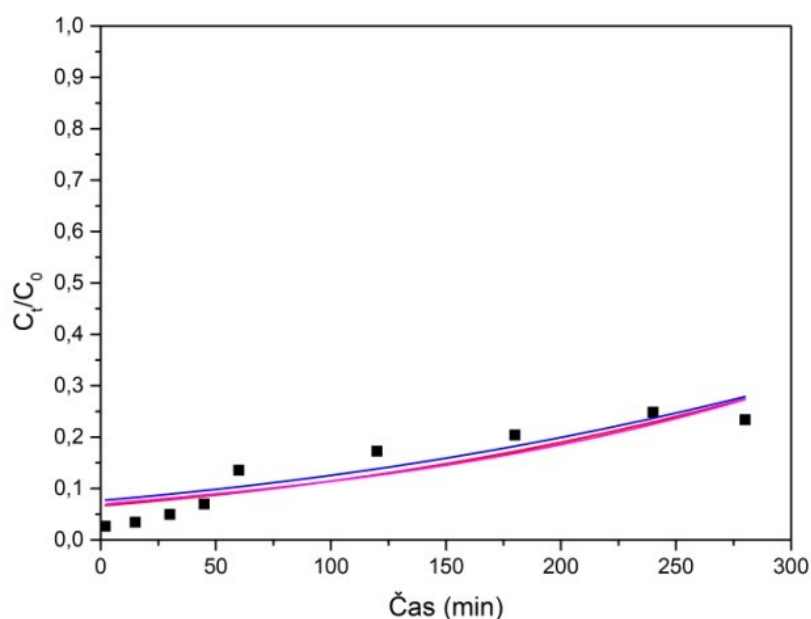


Obrázek 56: Průniková křivka fenanthrenu (test č. 5).

Parametry spolehlivosti jednotlivých použitých modelů při adsorpci fenanthrenu mají velmi podobné hodnoty (viz tabulka 50). Pravděpodobně je to způsobeno vysokou adsorpční účinností HDP-vermikulitu vůči fenanthrenu, kdy se koncentrace na výstupu nepřiblížila vstupní koncentraci. Podmínkou dobré shody s modelovými situacemi je zřejmě potřebné naplnění sorpční kapacity sorbentu danou látkou, ke kterému zde nedošlo. Z vypočtených parametrů spolehlivosti má nejlepší shodu Thomasův model. Thomasova rychlostní konstanta má v případě adsorpce fenanthrenu hodnotu $0,00596 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$. Průnikové křivky jednotlivých modelů jsou srovnány na obrázku 57.

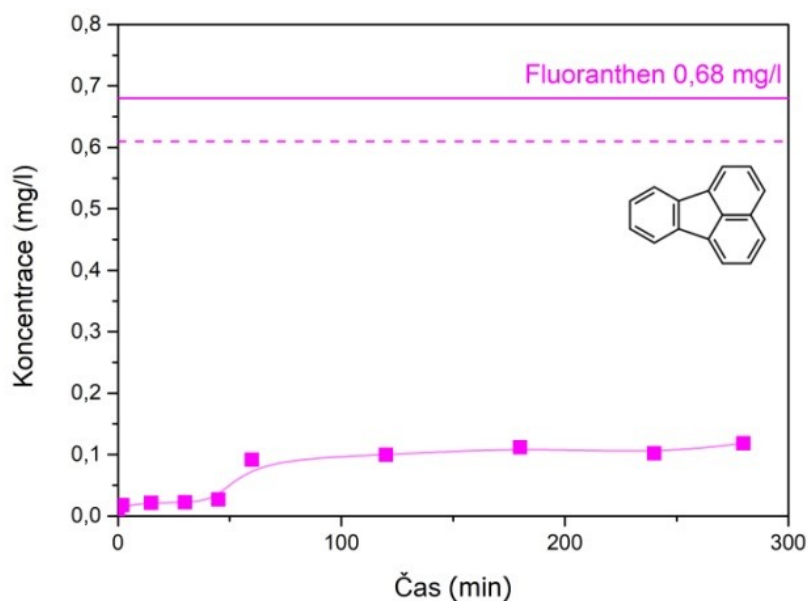
Tabulka 50: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 5).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,795
Yoon a Nelsonův model	0,778
BTSD model	0,777



Obrázek 57: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 5), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

U průnikové křivky fluoranthenu (obrázek 58) je patrné navýšení koncentrace na výstupu mezi 45 a 60 minutou. Do doby 45 minut docházelo k adsorpci s velkou účinností a od doby jedné hodiny do konce testu probíhala adsorpce také se stabilní účinností. V době 45 minut již došlo k naplnění sorpční kapacity u fenolu a ve velké míře také u indolu, což mohlo zapříčinit mírné snížení účinnosti adsorpce pro ostatní látky. Tento jev ovšem nenastal u předchozího testu, kdy probíhala adsorpce fluoranthenu stabilně po celou jeho dobu. Maximální adsorpční výnos fluoranthenu činil 83 % oproti 79 % v předchozím testu. U fluoranthenu jako u jediné látky došlo k navýšení adsorbovaného množství oproti předchozímu testu. Toto navýšení adsorpce může znamenat, že vysoká afinita této látky vůči HDP-vermikulitu, způsobená vysokým koeficientem $\log K_{ow}$ (4,46), má již převažující vliv na účinnost adsorpce. Vliv rychlosti průtoku u podobných látek tak nemusí být rozhodující a při sanacích v reálných podmínkách můžou být použity rychlejší průtoky.

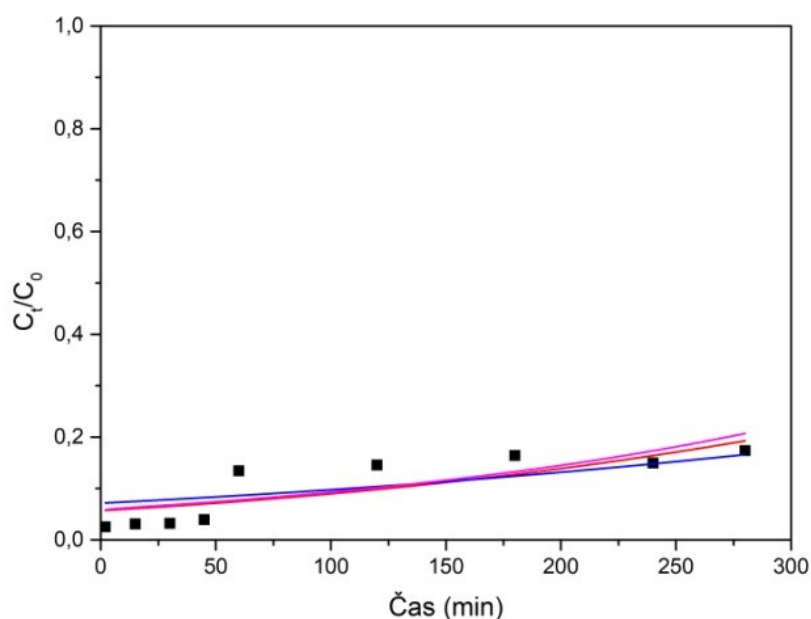


Obrázek 58: Průniková křivka fluoranthenu (test č. 5).

Podobně jako u adsorpce fenantrenu i zde se koncentrace fluoranthenu po celou dobu testu nepřiblížily vstupní koncentraci, a proto modelové situace nemají výraznou shodu s experimentálními parametry, viz hodnoty spolehlivosti jednotlivých modelů v tabulce 51. I v případě adsorpce fluoranthenu má největší hodnotu Thomasův model, jehož rychlostní konstanta odpovídá hodnotě $0,00291 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$, avšak při takto nízkém koeficientu R^2 se již nejedná o shodu modelu s experimentálními daty. Srovnání průnikových modelových křivek je zobrazeno na obrázku 59.

Tabulka 51: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 5).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,606
Yoon a Nelsonův model	0,533
BTSD model	0,563



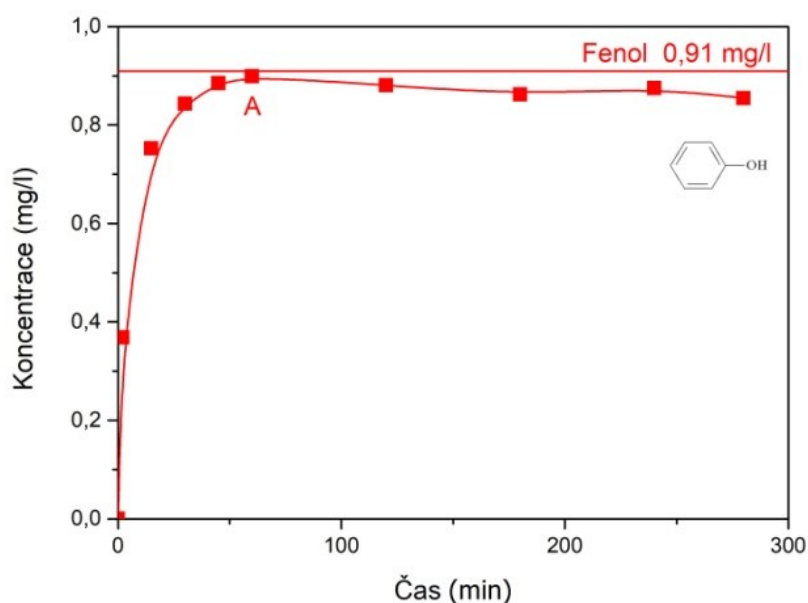
Obrázek 59: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 5), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

3.4.6. Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 6

Test č. 6 byl zaměřen na zkoumání sorpčních vlastností HDTMA-vermikulitu použitého při dynamické sorpci. Množství použitého vermikulitu bylo 100 g a množství křemičitého písku 1000 g jako u předchozího testu. Průtok byl opět $1,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ a při tomto průtoku dosahoval tlak po celou dobu testu hodnot 0,35 bar. Primární nádrž byla naplněna 300 dm^3 vody spolu s rozpuštěnými navážky vybraných látek dle tabulky 24 v kapitole 2.6.3 v experimentální části. Veškeré parametry byly nastaveny totožně jako u předešlého testu pro zhodnocení rozdílných sorpčních vlastností jednotlivých modifikovaných vermikulitů. Vzhledem ke shodným parametrům s testem č. 5 zde již není hodnocen průběh tlaku a průtoku. Jelikož bylo u předchozího testu prokázáno, že ke klesání koncentrace v primární nádrži a tudíž i na vstupu do filtračního tělesa nedochází, nebyl při ukončení tohoto testu odebrán kontrolní vzorek.

Průniková křivka fenolu (obrázek 60) má podobný charakter jako při předchozím testu, kdy byl použit HDP-vermikulit. Počáteční koncentrace jsou srovnatelné a k naplnění sorpční kapacity HDTMA-vermikulitu došlo také v době 60 minut. Od této doby již

koncentrace na výstupu nijak výrazně nekolísala a ustálila se na hodnotě vstupní koncentrace. V tomto časovém rozmezí byl maximální adsorpční výnos fenolu na HDTMA-vermikulit 11,6 %. Tato účinnost adsorpce je řádově srovnatelná s HDP-vermikulitem. Je pravděpodobné, že na adsorpci této látky má hlavní vliv charakter sorbentu a velikost mezivrstevného prostoru, jelikož HDP i HDTMA kationy mají stejnou délku alifatického uhlovodíkového řetězce. Tento řetězec má nepolární charakter, což má také za následek malou adsorpční účinnost vůči polárnějšímu fenolu, který je ve vodném prostředí při neutrálním pH velmi dobře rozpustný, tvoří vodíkové vazby a je rovněž částečně v disociované formě. Při vsádkové sorpci měl však HDTMA-vermikulit vyšší adsorpční účinnost než HDP-vermikulit. Podmínky dynamické adsorpce zřejmě mají silný vliv na samotnou adsorpci a také kompetitivní adsorpce mohla zapříčinit nižší účinnost HDTMA-vermikulitu vůči fenolu. Dalším důležitým faktorem při adsorpci fenolu je pH prostředí, kdy při neutrálním pH je fenol částečně disociován a spolu s nízkým koeficientem K_{ow} má nízkou afinitu vůči sorbentu. Pokud by k adsorpci docházelo v prostředí s nižším pH, byla by jeho adsorpce vyšší.



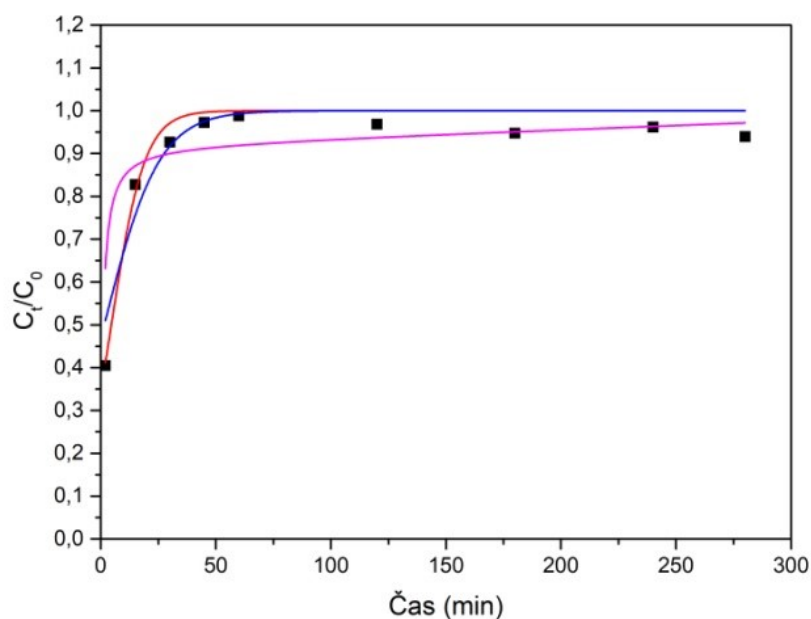
Obrázek 60: Průniková křivka fenolu (test č. 6).

Modelové křivky (viz obrázek 61) v případě adsorpce fenolu na HDTMA-vermikulit velmi dobře popisují průběh adsorpce a silně korelují s experimentálními hodnotami.

Výsledkem jsou vysoké hodnoty spolehlivosti (tabulka 52) u jednotlivých modelů, z nichž nejvyšší byla hodnota v případě Thomasova modelu. Důvodem této shody experimentálních a modelových parametrů je jednak dosažení sorpční kapacity sorbentu a také to, že výstupní koncentrace se po dosažení sorpční kapacity ustálila okolo hodnot vstupní koncentrace. Hodnota Thomasovy rychlostní konstanty při adsorpci fenolu je $0,13794 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$.

Tabulka 52: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 6).

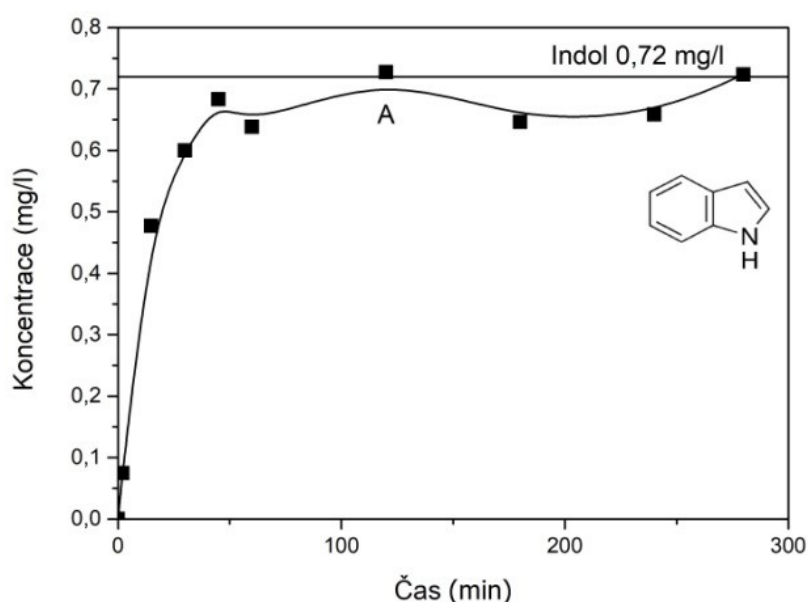
Použitý model	R^2
Thomasův model	0,949
Yoon a Nelsonův model	0,895
BTSD model	0,730



Obrázek 61: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 6), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

Výsledná průniková křivka indolu (obrázek 62) má také podobný charakter jako u HDP-vermikulitu. Podobně jako u něj došlo k naplnění sorpční kapacity HDTMA-

vermikulitu v čase 120 minut. Vstupní koncentrace byly také srovnatelné. Již v prvních 60 minutách dosáhla koncentrace na výstupu téměř původních hodnot. Podobně jako u fenolu je i zde patrné rychle naplnění sorpční kapacity, příčinou je zřejmě polárnější charakter adsorbované látky. Maximální adsorpční výnos indolu u HDTMA-vermikulitu byl 13,7 % z celkového množství. Oproti HDP-vermikulitu, který adsorboval 22,5 % indolu, se jedná o výrazný pokles v účinnosti. Toto snížení nemůže být způsobeno rozdílným tlakem nebo průtokem, jelikož parametry obou testů byly shodné. Nicméně, tyto výsledky korelují s výsledky vsádkové adsorpce, kdy měl HDP-vermikulit výrazně lepší adsorpční účinnost, což zřejmě způsobily π interakce aromatických systémů obou látek.

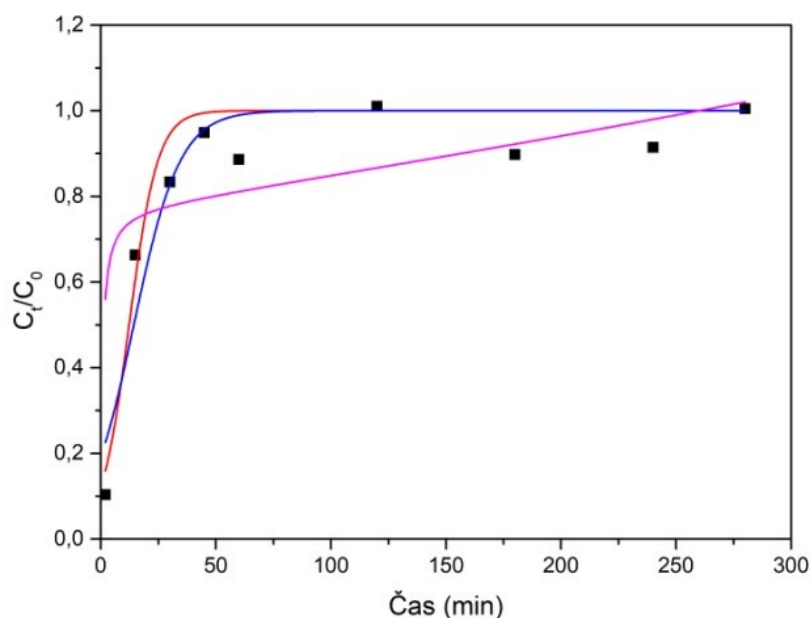


Obrázek 62: Průniková křivka indolu (test č. 6).

Při adsorpci indolu mají modelové situace (viz obrázek 63) také vysokou shodu s naměřenými daty, což je opět způsobeno naplněním adsorpční kapacity sorbentu pro danou látku. Thomasův model má nejvyšší hodnotu spolehlivosti a je tedy ideální pro popis adsorpce indolu. Thomasova rychlostní konstanta má hodnotu $0,16135 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$. Hodnoty spolehlivosti pro jednotlivé modely jsou uvedeny v tabulce 53.

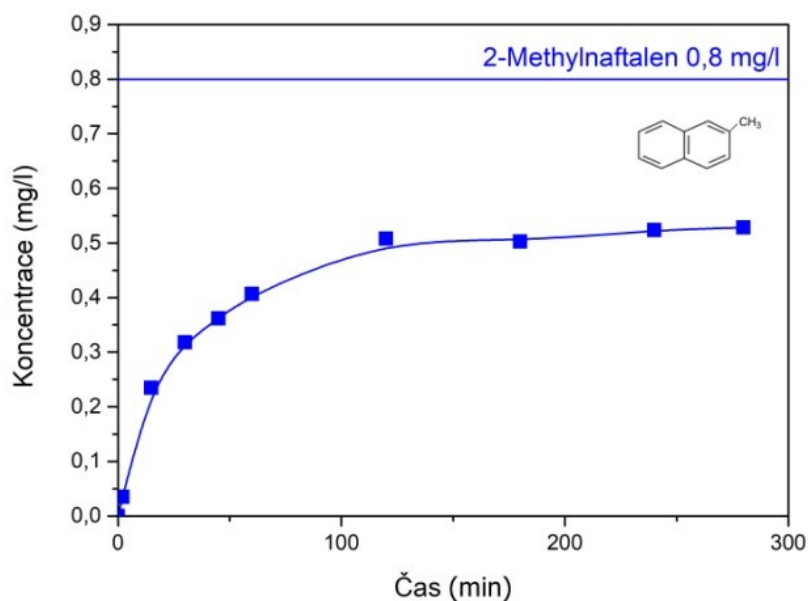
Tabulka 53: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 6).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,907
Yoon a Nelsonův model	0,884
BTSD model	0,515



Obrázek 63: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci indol (test č. 6), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

Průniková křivka 2-methylnaftalenu (obrázek 64) vykazuje v prvních 100 minutách výrazný nárůst, což poukazuje na rychlé zaplňování sorpční kapacity HDTMA-vermikulitu, ale následovně se nárůst koncentrace na výstupu zpomaluje. K úplnému naplnění sorpční kapacity podobně jako u HDP-vermikulitu nedošlo. Maximální adsorpční výnos 2-methylnaftalenu byl 37 % z celkového množství a oproti HDP-vermikulitu se jedná o výrazný pokles v adsorpční účinnosti. Nižší adsorpční účinnost HDTMA-vermikulitu vůči 2-methylnaftalenu při dynamické sorpci je ve shodě s výsledky zjištěnými při vsádkové sorpci.

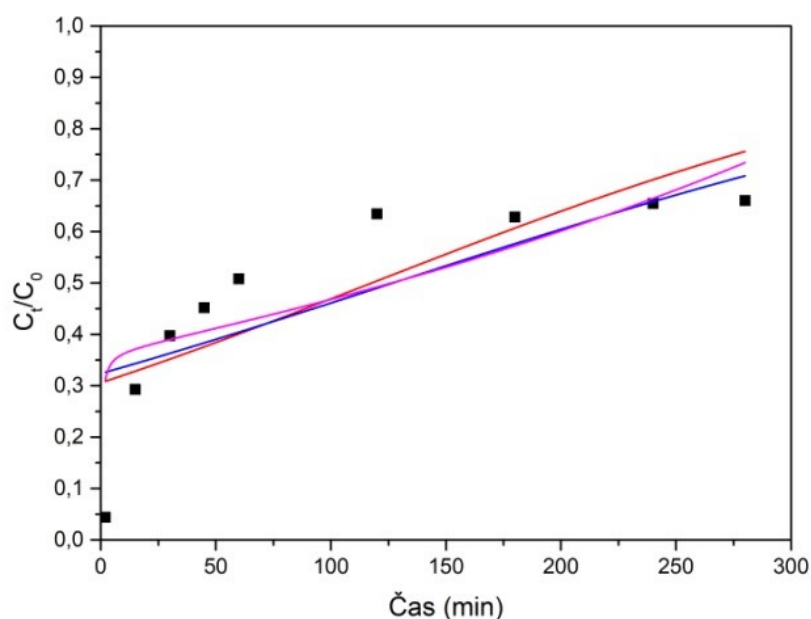


Obrázek 64: Průniková křivka 2-methylnaftalenu (test č. 6).

Jelikož u adsorpce 2-methylnaftalenu nedošlo k naplnění sorpční kapacity sorbentu, není u modelových situací vysoká shoda s experimentálními daty (viz parametry spolehlivosti v tabulce 54). I pro adsorpci 2-methylnaftalenu byl pro použití nejvhodnější Thomasův model a vypočtená Thomasova rychlostní konstanta je $0,00697 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$. Modelové průnikové křivky jsou zobrazeny na obrázku 65.

Tabulka 54: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu (test č. 6).

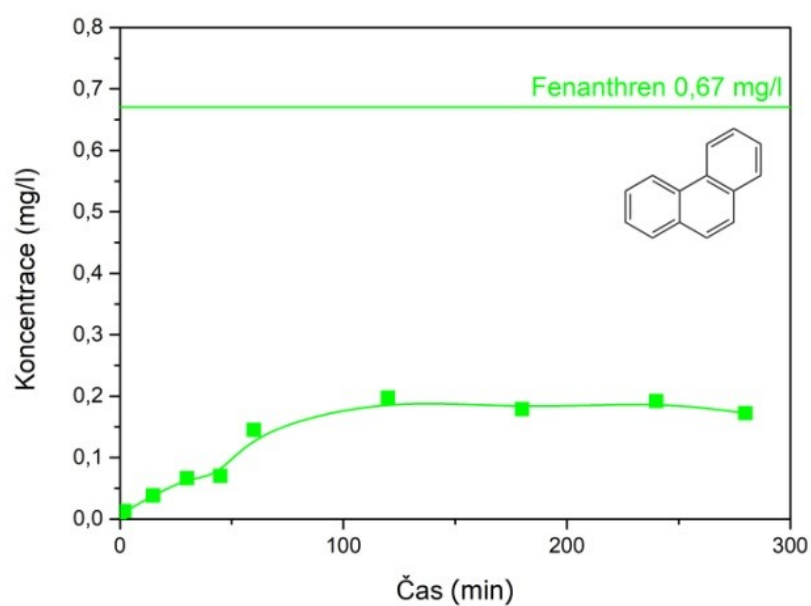
Použitý model	R^2
Thomasův model	0,600
Yoon a Nelsonův model	0,582
BTSD model	0,589



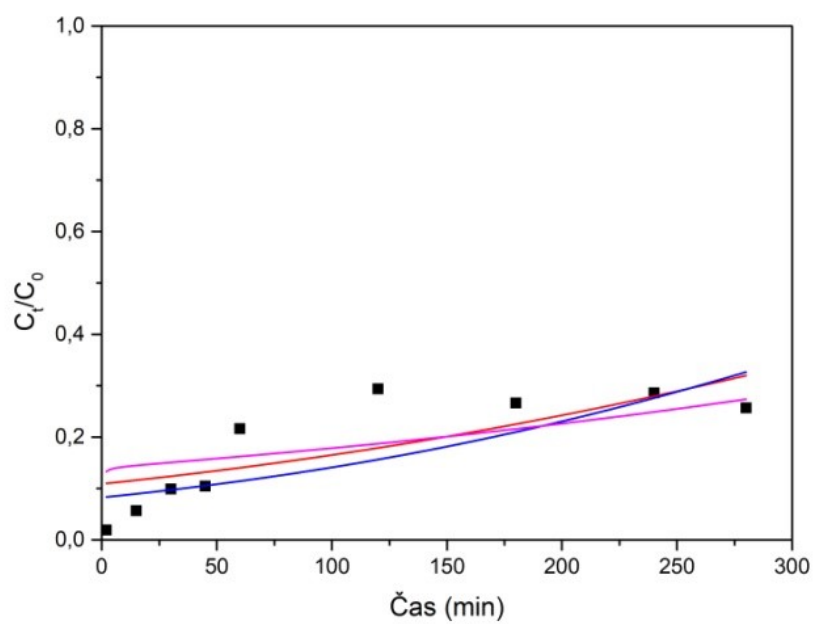
Obrázek 65: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu (test č. 6), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

Průniková křivka charakterizující adsorpci fenanthrenu na HDTMA-vermikulit (obrázek 66) má také podobný charakter jako v případě HDP-vermikulitu. V prvních 50 minutách je patrný výraznější nárůst koncentrace fenanthrenu na výstupu z náplňového filtru, ale následovně již koncentrace výrazněji nevzrůstala. K naplnění adsorpční kapacity HDTMA-vermikulitu pro fenanthren nedošlo. Maximální adsorpční výnos byl 72,8 % z celkového množství fenanthrenu. V porovnání s účinností HDP-vermikulitu se jedná o mírný pokles, podobný tomu, který byl zaznamenán při vsádkové adsorpci.

Jelikož při adsorpci fenanthrenu došlo v průběhu celého testu jen k mírnému nárůstu koncentrace a adsorpční kapacita nebyla naplněna, shoda modelových situací s experimentálními hodnotami je velmi nízká (viz tabulka 55 parametrů spolehlivosti jednotlivých modelů). I v tomto případě měl nejvyšší hodnotu R^2 Thomasův model, jehož rychlostní konstanta odpovídá hodnotě $0,00281 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$. Z takto nízkých hodnot koeficientu spolehlivosti lze usoudit, že průběh adsorpce již neodpovídá žádné modelové situaci. Průnikové křivky jednotlivých modelů jsou porovnány na obrázku 67.



Obrázek 66: Průniková křivka fenanthrenu (test č. 6).



Obrázek 67: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 6), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

Tabulka 55: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 6).

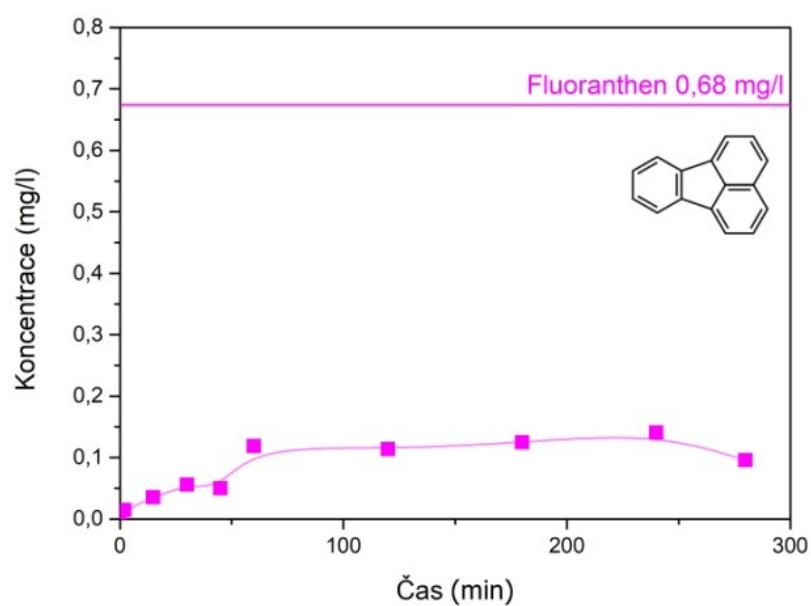
Použitý model	R^2
Thomasův model	0,578
Yoon a Nelsonův model	0,530
BTSD model	0,448

Podobně jako u adsorpce fenanthrenu i u adsorpce fluoranthenu docházelo v prvních 50 minutách k mírnému nárůstu koncentrace na výstupu, ale ve zbylém časovém úseku se již významně neměnila. Experimentálně vyhodnocená průniková křivka adsorpce fluoranthenu na HDTMA-vermikulit je zobrazena na obrázku 68. Adsorpční kapacita sorbentu v případě fluoranthenu nebyla naplněna. Maximální adsorpční výnos při adsorpci fluoranthenu na HDTMA-vermikulit byl 80,1 % z celkového množství fluoranthenu. Oproti HDP-vermikulitu se jedná o mírný pokles, nicméně při vsádkové adsorpci byly rozdíly v adsorpční účinnosti výraznější.

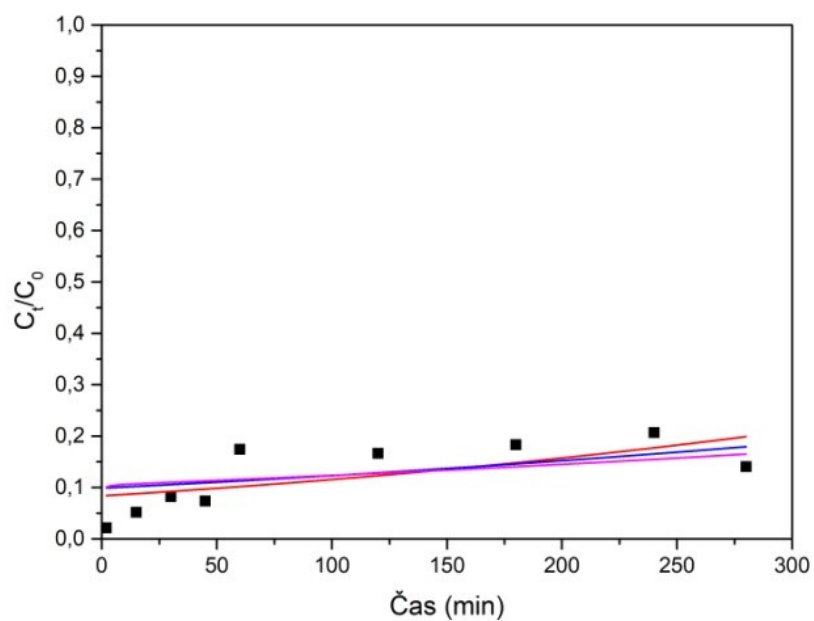
Modelové průnikové křivky (obrázek 69) i při adsorpci fluoranthenu mají velmi nízké hodnoty spolehlivosti (viz tabulka 56). Důvodem jsou nedosažení sorpční kapacity HDTMA-vermikulitu, a také nízké koncentrace sledované látky po celou dobu testu. Nejvyšší hodnotu spolehlivosti má Thomasův model, avšak při takto nízkých hodnotách již nemá relevantní význam. Vypočtená rychlostní konstanta odpovídá hodnotě $0,00215 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$.

Tabulka 56: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 6).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,392
Yoon a Nelsonův model	0,337
BTSD model	0,291



Obrázek 68: Průniková křivka fluoranthenu (test č. 6).

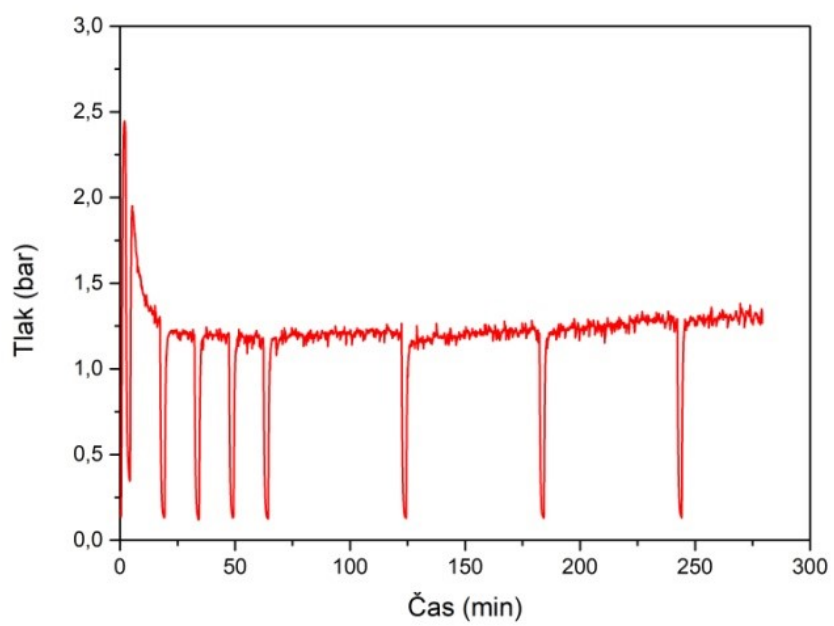


Obrázek 69: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 6), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

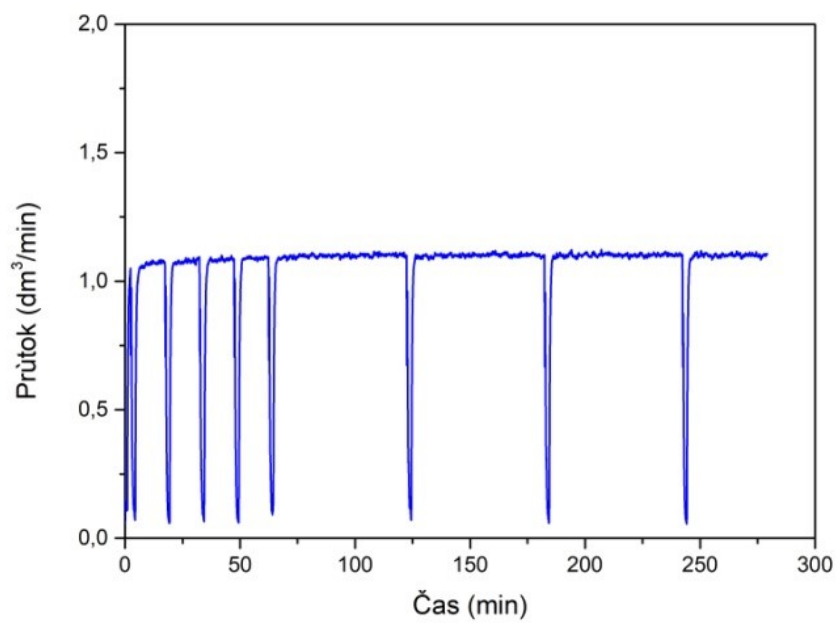
3.4.7. Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 7

Při testu č. 7 byly testovány sorpční vlastnosti TMA-vermikulitu. Při tomto testu bylo použito stejné množství modifikovaného vermikulitu ve stejném poměru s křemičitým pískem jako u předchozích testů 1:10 (100 g TMA-vermikulitu a 1000 g křemičitého písku). Zachováno bylo také nastavení tlaku a průtoku. Při tomto testu bylo použito 300 dm³ vody, ve které byly rozpuštěny navážky vybraných látek dle tabulky 25 v kapitole 2.6.3 v experimentální části. Kontrola koncentrací na konci testu již také nebyla prováděna, vzhledem k tomu, že bylo v předchozích testech prokázáno, že se koncentrace látek v průběhu testu v nádrži výrazně nemění.

Na obrázku 70 a 71 jsou zobrazeny záznamy tlaku a průtoku. Z těchto záznamů je patrné, že při tomto testu došlo ke komplikacím. TMA-vermikulit nemá tak hydrofobní vlastnosti jako předešlé typy vermikulitů z důvodu nízké výměny organických kationů a velmi krátkých uhlovodíkových řetězců, a proto je mnohem více ovlivňován průtokem kontaminované vody v náplňovém filtru. Tato skutečnost měla za následek odnášení nejjemnějších částic modifikovaného vermikulitu z náplňového filtru protékající vodou. Tyto úniky sorbentu byly patrné v prvních 20 minutách testu, což se projevilo zřetelně v odebraných vzorcích. Tento odnos je rovněž patrný ze záznamu tlaku. Na počátku testu měl tlak hodnotu přibližně 2,4 bar a postupně při vyplavování jemných částic docházelo ke zprůchodnění filtru, a tím i ke snížení tlaku na hodnotu přibližně 1,25 bar. Podobně se toto vymývání projevilo i na průtoku, který byl zpočátku okolo 1 dm³.min⁻¹, avšak zhruba po 10 minutách dosáhl hodnoty 1,1 dm³.min⁻¹. Takovéto vymývání sorbentu při dynamické sorpci je nežádoucí a patrně by k němu při zpomalení průtoku nedocházelo. Dalším možným opatřením by bylo použití větší zrnitostní frakce přírodního vermikulitu, např. 100 µm pro modifikaci pomocí amoniových solí s krátkými uhlovodíkovými řetězci. Množství odneseného vermikulitu bylo po ukončení testu stanoveno na 34,2 g a odpovídalo zhruba jedné třetině původní hmotnosti TMA-vermikulitu použitého pro test.

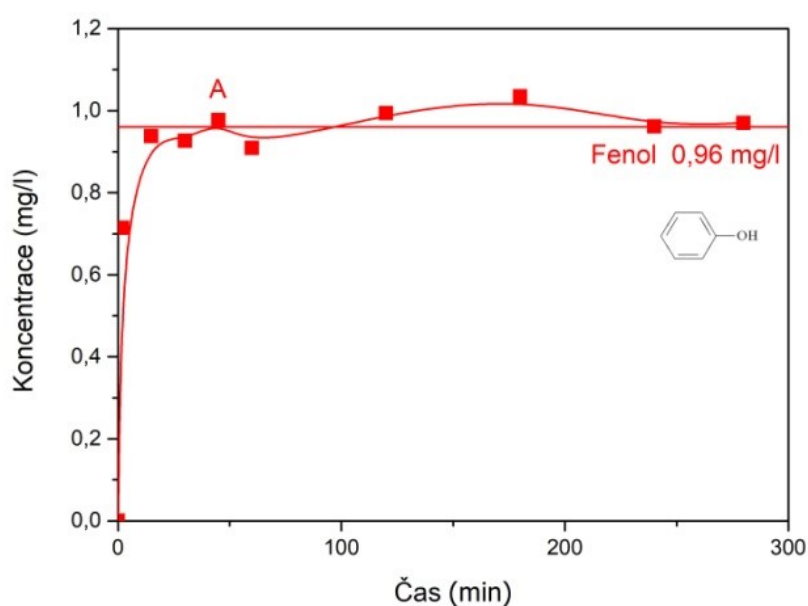


Obrázek 70: Záznam tlaku při testu č. 7.



Obrázek 71: Záznam průtoku při testu č. 7.

Z průnikové křivky fenolu (obrázek 72) lze vyčíst, že k naplnění sorpční kapacity TMA-vermikulitu došlo v čase 45 minut. Nárůst koncentrace na výstupu z aparatury byl oproti předchozím provedeným testům nejrychlejší. Maximální adsorpční výnos při adsorpci fenolu na TMA-vermikulit byl 3,5 %. Tento výsledek je ve srovnání s předchozími adsorpčními kapacitami vůči fenolu nejnižší. Při vsádkové adsorpci dosáhnul TMA-vermikulit vyšší adsorpční účinnosti než HDP-vermikulit, avšak v tomto případě je snížená sorpční kapacita zřejmě způsobena odnosem částic modifikovaného vermikulitu z náplně kolony, ke kterému při tomto testu došlo.



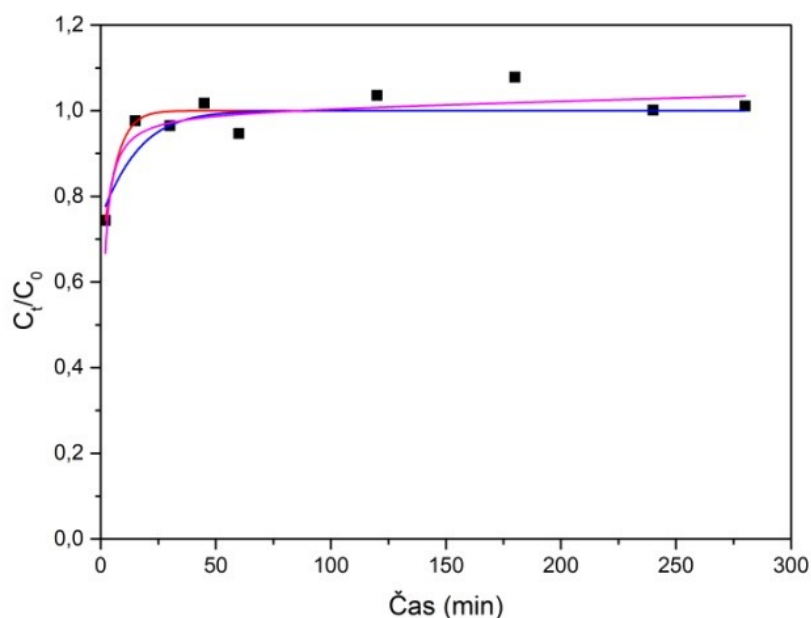
Obrázek 72: Průniková křivka fenolu (test č. 7).

Jelikož došlo k naplnění sorpční kapacity pro fenol již v počátcích testu, mají i zde použité modely vysoké hodnoty spolehlivosti. Z těchto použitých modelů měl nejvyšší hodnotu Thomasův model, jehož vypočtená rychlostní konstanta odpovídá hodnotě $0,19160 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$. Jednotlivé použité modelové situace jsou zobrazeny na obrázku 73 a hodnoty spolehlivosti jednotlivých modelů jsou srovnány v tabulce 57.

Tabulka 57: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 7).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,814

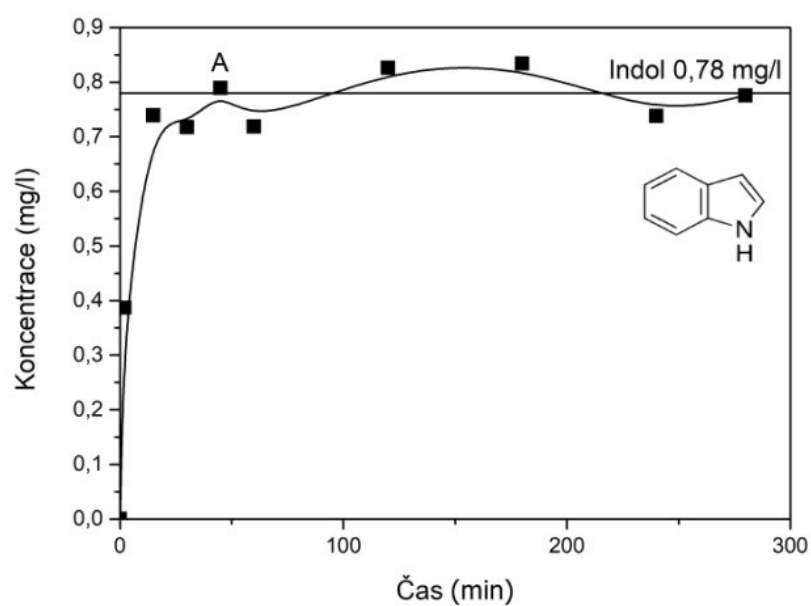
Yoon a Nelsonův model	0,724
BTSD model	0,746



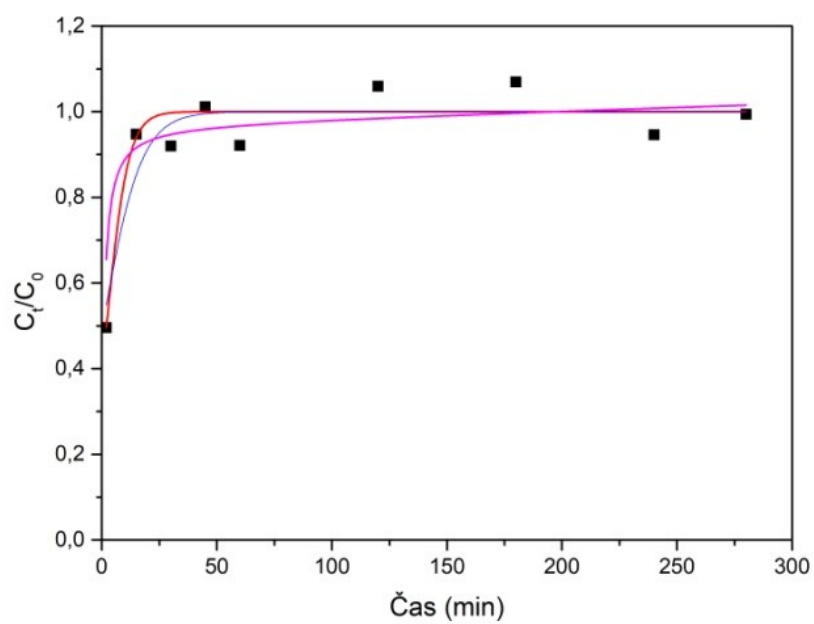
Obrázek 73: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 7), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

Průniková křivka indolu (obrázek 74) má velmi podobný průběh jako u fenolu, rovněž zde je patrné rychlé naplnění sorpční kapacity, a to v čase 45 minut. Maximální adsorpční výnos při adsorpci indolu na TMA-vermikulit byl 9,2 %. Tento výsledek byl také nejnižší ze všech provedených testů a rovněž v tomto případě byla nízká adsorpční účinnost způsobena odnosem částic TMA-vermikulitu z náplně kolony. Při vsádkové adsorpci indolu měl TMA-vermikulit rovněž nejnižší adsorpční účinnost.

I v případě adsorpce indolu mají použité modelové situace vysoké hodnoty spolehlivosti (viz tabulka 58). Nejvyšší hodnota bylo dosaženo při použití Thomasova modelu. Na základě jehož parametrů byla vypočtena Thomasova rychlostní konstanta s hodnotou $0,21194 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$. Průnikové křivky jednotlivých modelů jsou zobrazeny na obrázku 75.



Obrázek 74: Průniková křivka indolu (test č. 7).

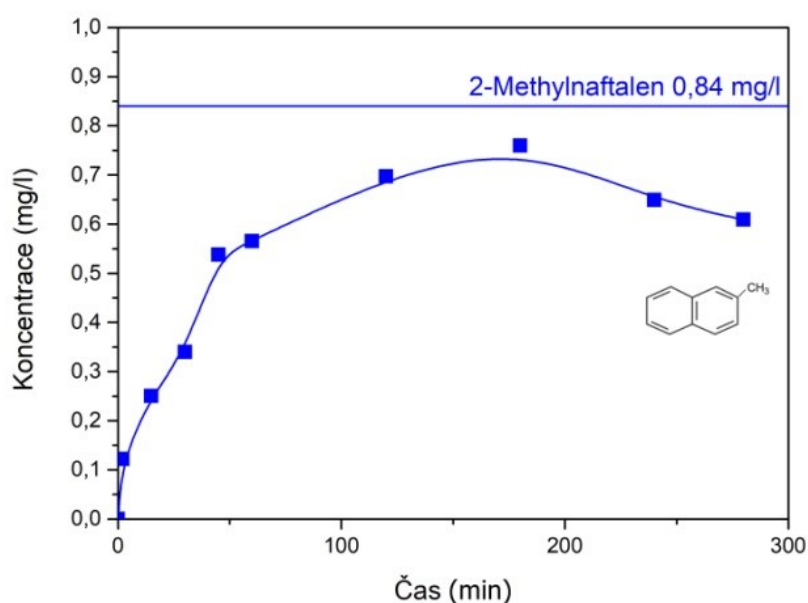


Obrázek 75: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 7), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

Tabulka 58: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 7).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,885
Yoon a Nelsonův model	0,844
BTSD model	0,772

U dynamické adsorpce 2-methylnaftalenu již k naplnění sorpční kapacity TMA-vermikulitu opět nedošlo. Patrně i při sníženém množství sorbentu, způsobeném vyplavením, zbylo v náplňovém filtru dostatečné množství vermikulitu pro adsorpci 2-methylnaftalenu. Maximální adsorpční výnos 2-methylnaftalenu při tomto testu byl 21,2 %. Jedná se o nejnižší adsorbované množství 2-methylnaftalenu z provedených testů. Příčinou je zjevně vyplavení sorbentu v průběhu testu. Průniková křivka 2-methylnaftalenu je zobrazena na obrázku 76.



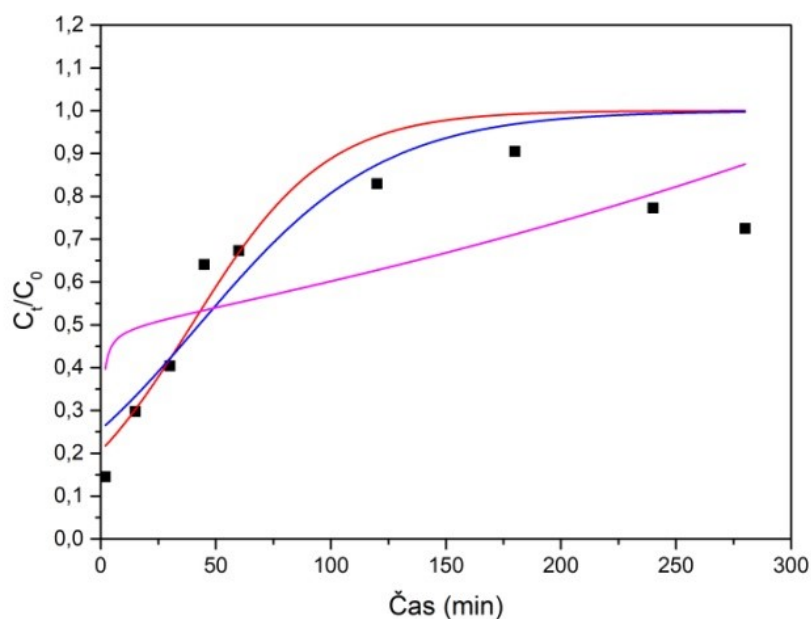
Obrázek 76: Průniková křivka 2-methylnaftalenu (test č. 7).

Jelikož nedošlo při adsorpci této látky k naplnění sorpční kapacity TMA-vermikulitu, mají výsledné hodnoty spolehlivosti nízké hodnoty. Z jejich srovnání (viz tabulka 59) plyne, že nejvyšší hodnotu má při použití Thomasova modelu, avšak i zde je její hodnota nízká což

naznačuje nízkou shodu s experimentálními daty. Rychlostní konstanta Thomasova modelu má hodnotu $0,03421 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$. Výsledné průnikové křivky jednotlivých modelů jsou zobrazeny na obrázku 77.

Tabulka 59: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu (test č. 7).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,656
Yoon a Nelsonův model	0,647
BTSD model	0,485

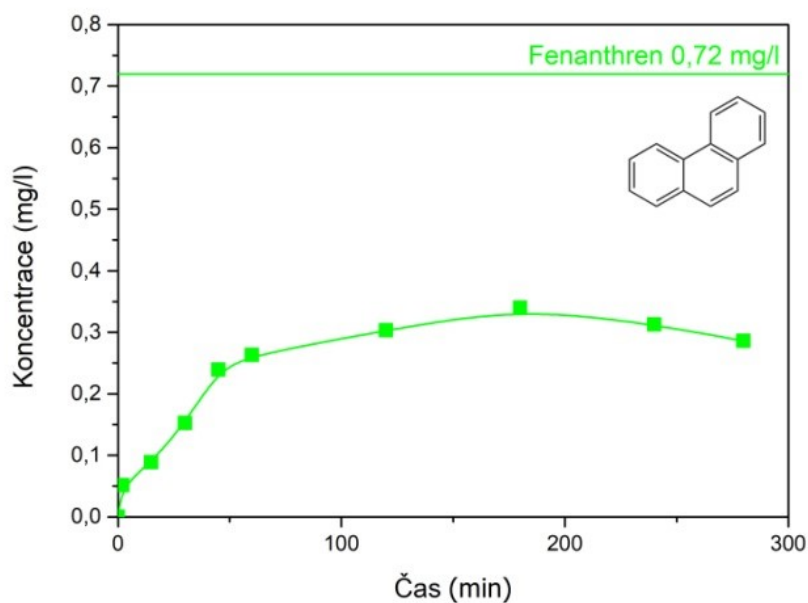


Obrázek 77: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu (test č. 7), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

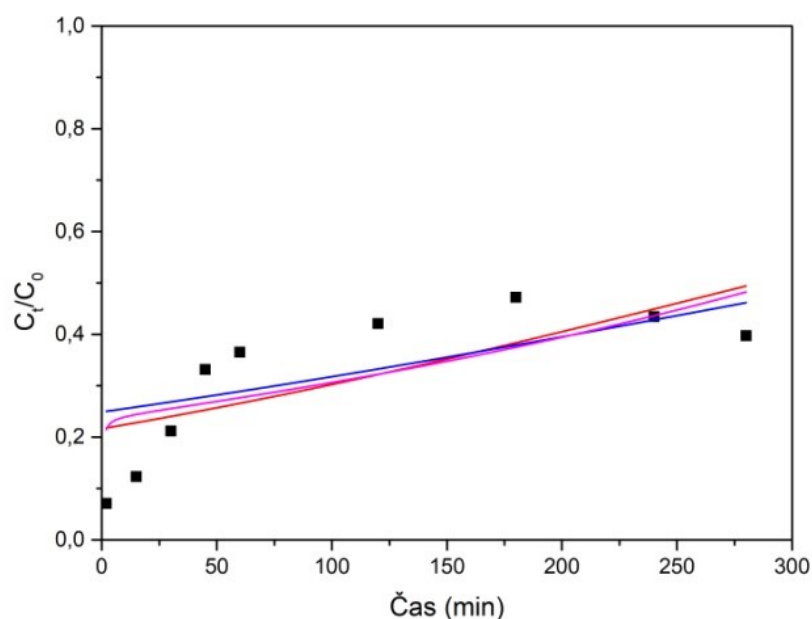
Z průnikové křivky fenanthrenu (obrázek 78) je také na první pohled patrné, že na TMA-vermikulit bylo adsorbováno nejmenší množství podobně jako u předchozích látek. Výrazný nárůst koncentrace fenanthrenu na výstupu z kolony se projevil převážně v prvních 60 minutách testu. V tomto časovém úseku také docházelo k vyplavování TMA-vermikulitu, viz záznam průběhu tlaku při testu č. 7. Po vyplavení nejmenších částic TMA-vermikulitu

se však koncentrace fenanthrenu na výstupu z filtračního tělesa ustálila a po zbytek testu narůstala jen mírně. Adsorpční kapacita TMA-vermikulitu nebyla naplněna a maximální adsorpční výnos fenanthrenu byl 54,9 %. Oproti předchozím testům se jedná o výrazný pokles, avšak rovněž způsobený vyplavováním sorbentu. Nicméně při vsádkové adsorpci byly rozdíly v adsorpční účinnosti výrazně vyšší.

Jelikož koncentrace fenanthrenu při tomto testu v první části výrazně narůstala a po vyplavení části sorbentu se koncentrace ustálila, měly použité modely velmi nízké hodnoty spolehlivosti (viz tabulka 60). Tyto výrazné rozdíly mezi experimentálními hodnotami a modelovými průnikovými křivkami jsou také patrné na obrázku 79. Nejvyšší hodnotu spolehlivosti měl Thomasův model, jehož rychlostní konstanta odpovídá hodnotě $0,00451 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$.



Obrázek 78: Průniková křivka fenanthrenu (test č. 7).

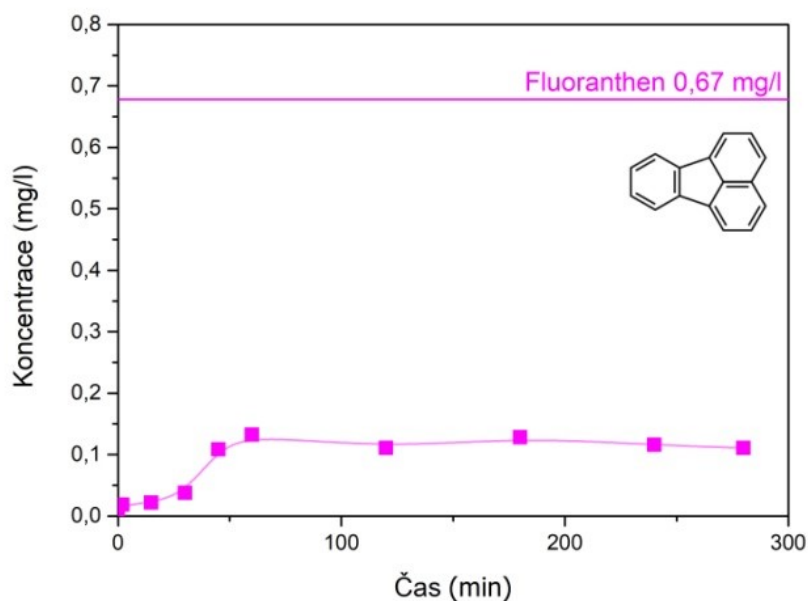


Obrázek 79: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 7), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

Tabulka 60: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 7).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,483
Yoon a Nelsonův model	0,430
BTSD model	0,480

Průniková křivka fluoranthenu (obrázek 80) má podobný charakter jako u fenanthrenu. Je zde patrný výrazný nárůst koncentrace v prvních 60 minutách a po zbylou část testu se koncentrace již téměř nezvyšovala. Maximální adsorpční výnos fluoranthenu při tomto testu byl 76,3 %. To dokazuje, že při dynamické adsorpci bylo v případě TMA-vermikulitu dosaženo alespoň srovnatelných výsledků jako v případě ostatních modifikovaných forem vermikulitu, a to i přes vyplavení části sorbentu. Při vsádkové adsorpci dosahoval TMA-vermikulit pouze zlomkové adsorpční účinnosti oproti ostatním modifikovaným vermikulitům.

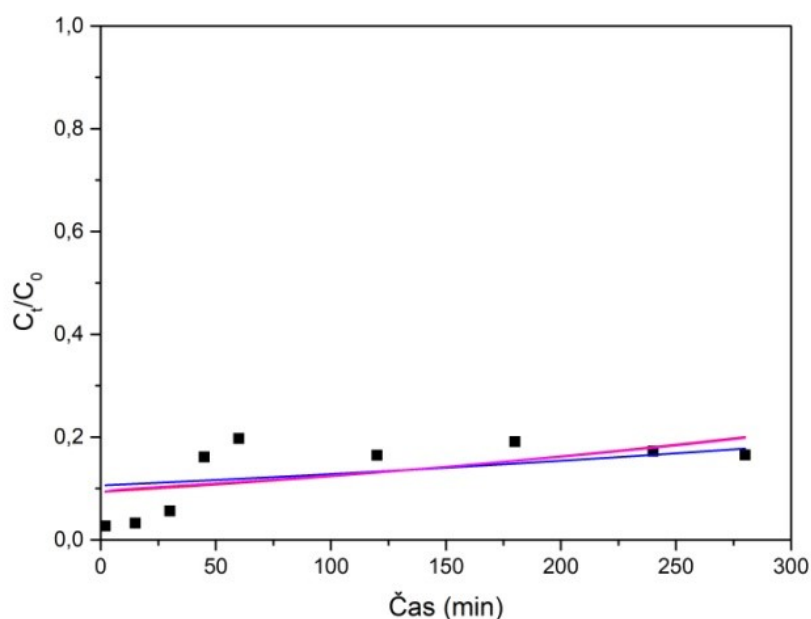


Obrázek 80: Průniková křivka fluoranthenu (test č. 7).

Modelové průnikové křivky (obrázek 81) mají podobně jako v případě adsorpce fenanthrenu nízkou shodu s experimentálními daty z důvodu nedosažení adsorpční kapacity, a také charakteru naměřených dat, kdy v prvních 60 minutách koncentrace prudce rostla a poté se ustálila okolo hodnoty $0,15 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Proto jsou hodnoty spolehlivosti jednotlivých modelů velmi nízké (viz tabulka 61). Nejvyšší hodnoty dosáhnul Thomasův model, jehož vypočtená rychlostní konstanta odpovídá hodnotě $0,00316 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$.

Tabulka 61: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 7).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,294
Yoon a Nelsonův model	0,221
BTSD model	0,274



Obrázek 81: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 7), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

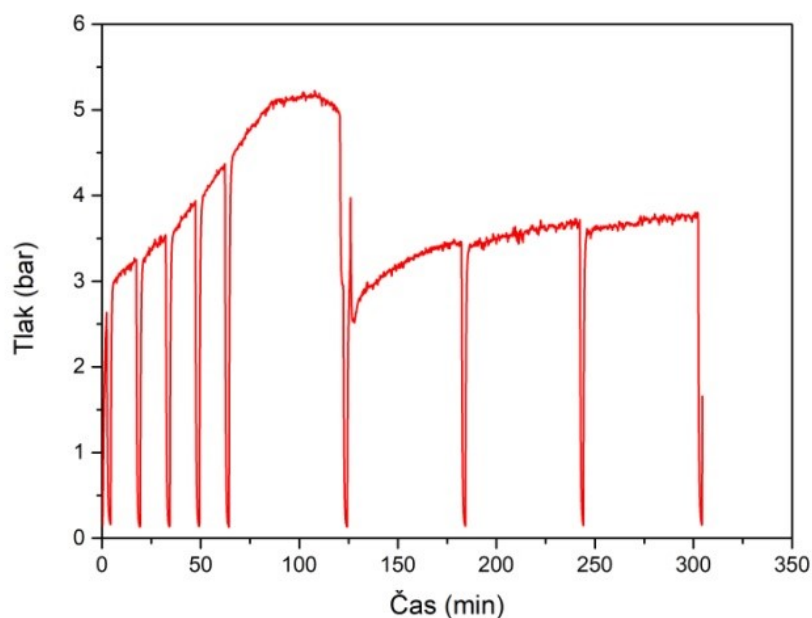
3.4.8. Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 8

Test č. 8 byl proveden pro testování sorpčních vlastností směsi sorbentů použitých v předešlých testech. Použita byla směs modifikovaných vermikulitů o složení 33,3 g HDP-vermikulitu, 33,3 HDTMA-vermikulitu a 33,3 TMA-vermikulitu, které byly důkladně promísены mezi sebou a následovně s křemičitým pískem v poměru 1: 10. Množství použité vody bylo 300 dm³, v níž byly rozpuštěny navážky jednotlivých testovaných látek dle tabulky 26 v kapitole 2.6.3 v experimentální části. Ověření výše původních koncentrací na konci testu v primární nádrži již nebyla prováděna.

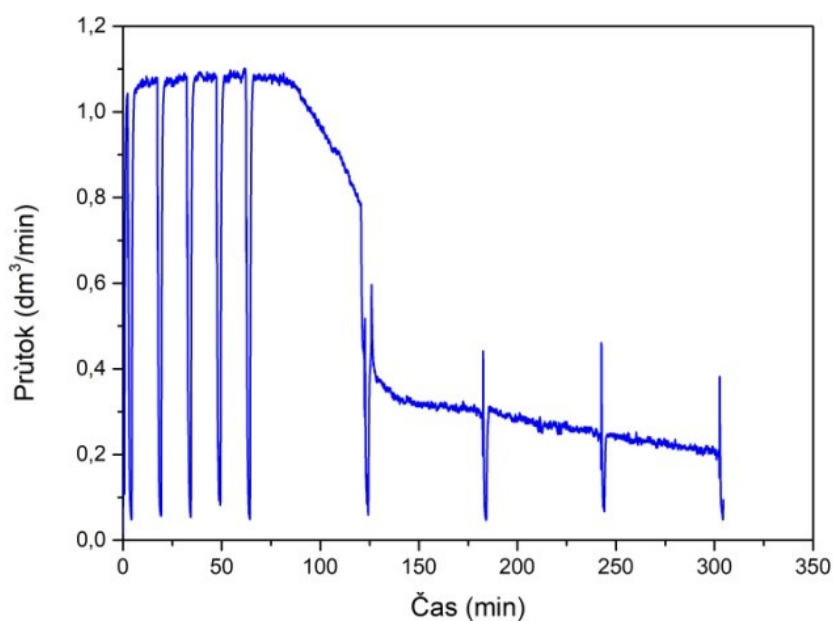
Ze záznamů průběhu tlaku a průtoku při testu č. 8 zobrazených na obrázcích 82 a 83 je patrné, že i při tomto testu nastaly komplikace. Z výsledků je možné vyvodit závěr, že i tentokrát byly tyto komplikace způsobeny přítomností TMA-vermikulitu ve směsi. Z výsledků průběhu tlaku vyplývá, že v tomto případě nastala odlišná situace oproti předchozímu testu, kdy byl TMA-vermikulit z filtračního tělesa vyplavován. V důsledku rychlého průtoku na počátku testu patrně došlo k odnosu jemnějších částic TMA-vermikulitu, ovšem tyto částice nebyly z filtračního tělesa vyplavovány. Naopak byly zachyceny hutnou

náplní filtru tvořenou HDP a HDTMA-vermikulitem, kde uvízly, což mělo za následek zvýšení tlaku v aparatuře. Tento nárůst tlaku probíhal po dobu přibližně 100 min, avšak průtok byl po tuto dobu zachován. Při tlaku 5,5 bar byl test přerušen z důvodů netěsnosti filtračního tělesa a průtok byl snížen na $0,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Po tomto natavení průtoku začal tlak opětovně vzrůstat a zároveň s ním postupně klesal i průtok až na hodnotu přibližně $0,2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Z těchto výsledků lze také vyvodit závěr, že TMA-vermikulit a podobné sorbenty méně hydrofobního charakteru, které mají malou zrnitost částic, nejsou pro dynamickou adsorpci vhodné.



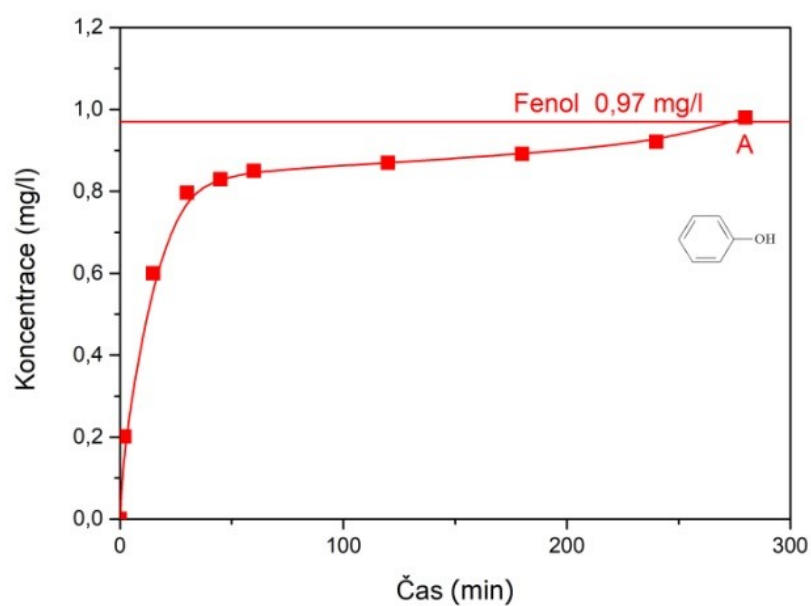
Obrázek 82: Záznam tlaku při testu č. 8.



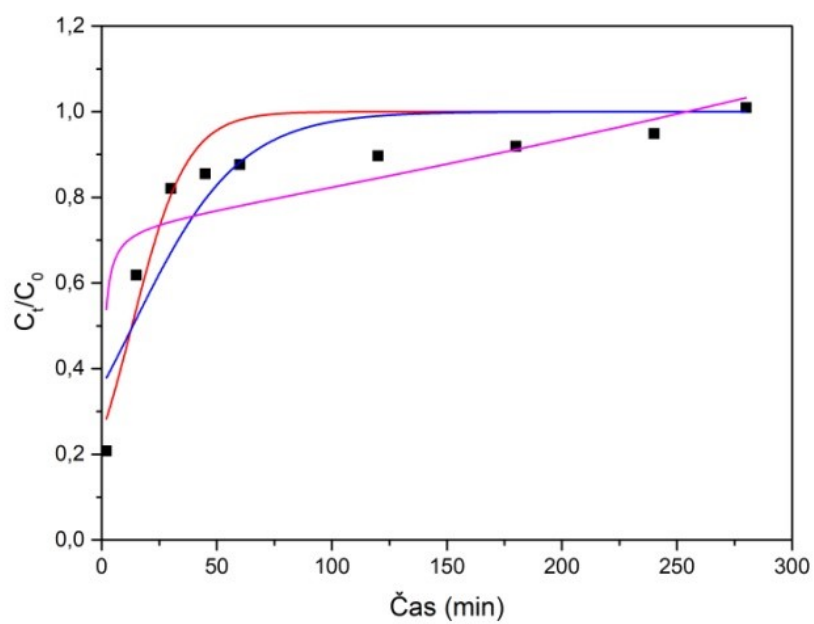
Obrázek 83: Záznam průtoku při testu č. 8.

I přes komplikace způsobené použitím TMA-vermikulitu při tomto testu má průniková křivka fenolu (obrázek 84) pozitivní výsledný charakter. Prvních 70 minut má koncentrace fenolu na výstupu rychlý nárůst, avšak po zpomalení průtoku se koncentrace zvyšovala pozvolněji až do dosažení sorpční kapacity sorbentu. Tento jev je srovnatelný s testem č. 3, kdy byl také použitý průtok nižší než u ostatních provedených testů. Z toho vyplývá, že pomalejší průtoky vedou k lepší adsorpci fenolu. Maximální adsorpční výnos při adsorpci fenolu na kombinaci jednotlivých modifikovaných forem vermikulitů byl 12,5 %. Tato hodnota je sice nižší než u testu č. 3, kdy byl použit HDP-vermikulit, avšak je vyšší než u ostatních provedených testů.

Díky dosažení adsorpční kapacity sorbentu mají také jednotlivé modely použité pro popis adsorpce vysokou shodu s experimentálními daty (viz tabulka 62). Z modelových průkazových křivek zobrazených na obrázku 85 má největší shodu Thomasův model. Vypočtená rychlostní konstanta Thomasova modelu odpovídá hodnotě $0,08380 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$.



Obrázek 84: Průniková křivka fenolu (test č. 8).

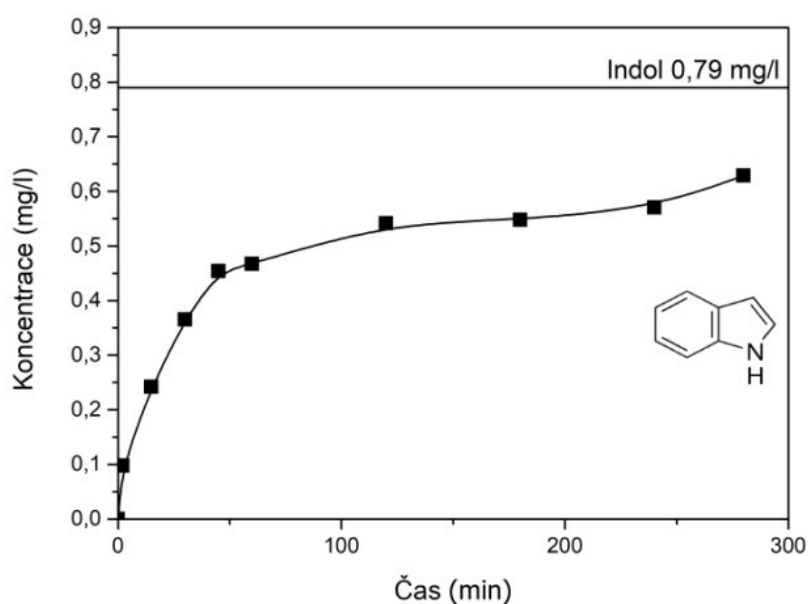


Obrázek 85: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 8), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

Tabulka 62: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 8).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,882
Yoon a Nelsonův model	0,802
BTSD model	0,653

Z průnikové křivky indolu (obrázek 86) je patrné, že jeho adsorpce na směs modifikovaných vermikulitů dosáhla vysokých hodnot. I zde je průniková křivka silně ovlivněna provedenou změnou průtoku, kdy se po snížení průtoku přibližně v 70 minutách zpomalil také nárůst koncentrace na výstupu. Sorpční kapacita nebyla naplněna a maximální adsorpční výnos při adsorpci indolu byl 34,7 % z celkového množství. Z těchto výsledků vyplývá, že použití kombinace jednotlivých sorbentů vedlo k nejlepší adsorpční účinnosti i přes veškeré nastalé komplikace při tomto testu.



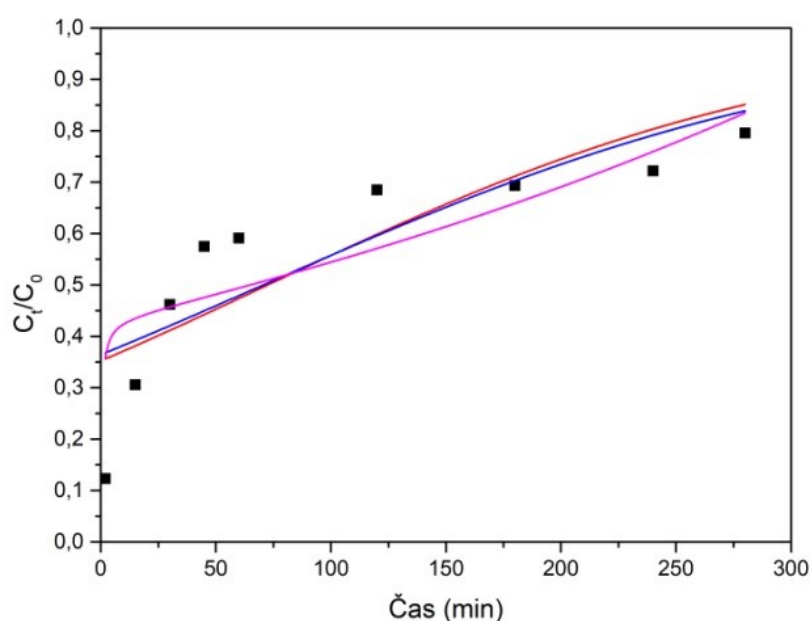
Obrázek 86: Průniková křivka indolu (test č. 8).

Shoda jednotlivých použitých modelů s experimentálními daty je u adsorpce indolu nízká (viz tabulka 63). Jako u předchozích případů je to způsobeno nedosažením sorpční kapacity. Nejlepší shodu s naměřenými daty má Thomasův model, jehož rychlostní konstanta

odpovídá hodnotě $0,00840 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$. Jednotlivé modelové průnikové křivky jsou zobrazeny na obrázku 87.

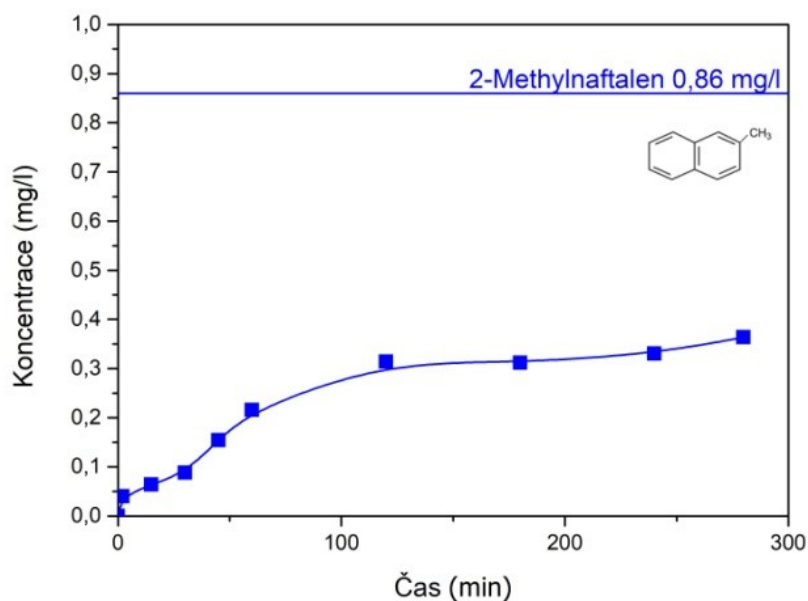
Tabulka 63: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 8).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,665
Yoon a Nelsonův model	0,663
BTSD model	0,638



Obrázek 87: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 8), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

Charakter průnikové křivky 2-methylnaftalenu byl také ovlivněn změnou průtoku v průběhu testu. Strmější nárůst koncentrace na výstupu z filtračního tělesa je patrný na obrázku 88 prvních 70 minut testu. Po této době se již koncentrace zvyšovala jen mírně až do ukončení testu. Maximální adsorpční výnos při adsorpci 2-methylnaftalenu činil 59,1 %. Tento výsledek je podobně jako u indolu nejvyšší ze všech provedených testů.

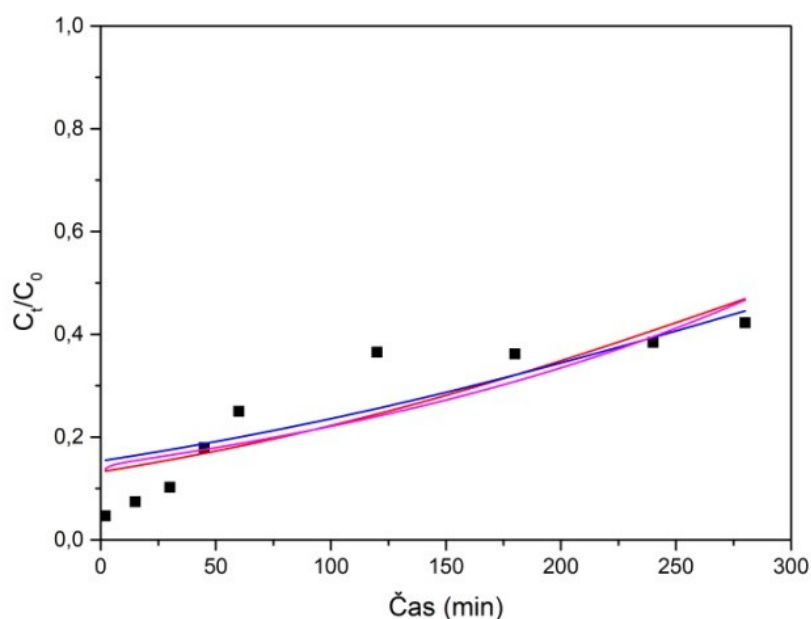


Obrázek 88: Průniková křivka 2-methylnaftalenu (test č. 8).

Na obrázku 89 jsou srovnány průnikové křivky jednotlivých použitých modelů. Z výsledných křivek a také z vypočtených hodnot spolehlivosti (viz tabulka 64) je patrné, že i u adsorpce 2-methylnaftalenu nemají naměřená data vysokou shodu s modelovými situacemi. Nejlepších hodnot i v tomto případě dosáhnul Thomasův model, jehož rychlostní konstanta odpovídá hodnotě $0,00627 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$.

Tabulka 64: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu (test č. 8).

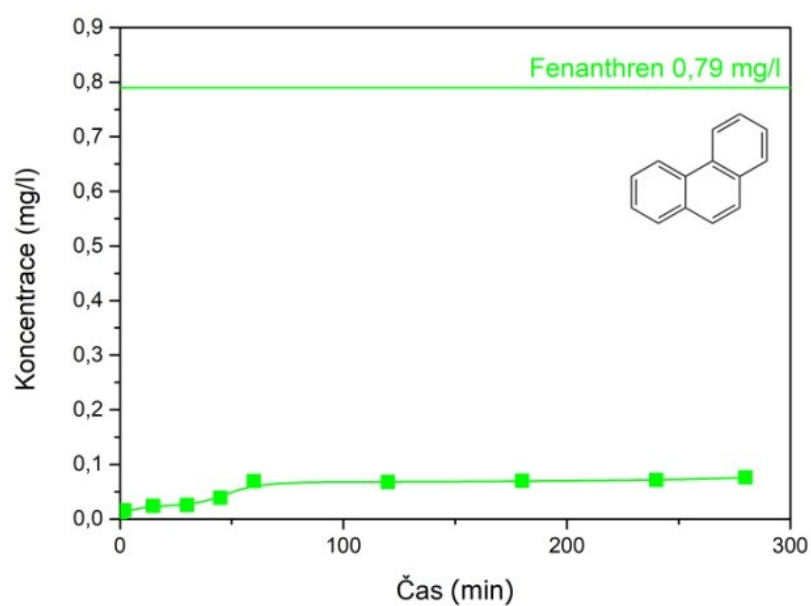
Použitý model	R^2
Thomasův model	0,741
Yoon a Nelsonův model	0,720
BTSD model	0,714



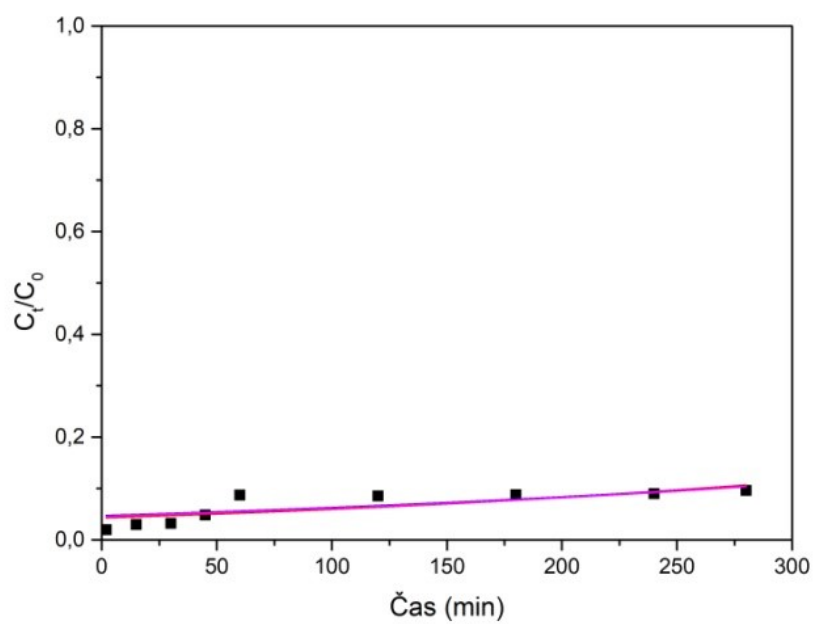
Obrázek 89: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu (test č. 8), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

Průniková křivka fenanthrenu (obrázek 90) má obdobný charakter jako předchozí průnikové křivky tohoto testu. Koncentrace narůstala mírně rychleji v počátcích testu, ale po zpomalení průtoku se do konce téměř nezvyšovala. Maximální adsorpční výnos adsorpce fenanthrenu byl 86,3 %. Toto množství je mírně vyšší než u předchozích testů, vyjma adsorpce na TMA-vermikulit, a vyšších hodnot dosáhnul pouze HDP-vermikulit při testu č. 3, kde adsorpce probíhala za pomalejšího průtoku. Vzhledem k tomu, že adsorbované množství na TMA-vermikulit bylo výrazně nižší než u ostatních modifikovaných forem vermikulitů, lze odvodit, že při tomto testu byl důvodem pro vyšší adsorpční účinnost pomalý průtok kontaminované vody a nikoliv kombinace různých sorbentů.

Shoda modelových situací s experimentálními daty je u adsorpce fenanthrenu velmi nízká. I zde je tato skutečnost způsobena nedosažením adsorpční kapacity sorbentu. Také se koncentrace na výstupu zvýšila za celou dobu testu jen mírně, což mělo vždy za následek velmi nízké hodnoty spolehlivosti. Modelové průnikové křivky jsou srovnány na obrázku 91 a hodnoty spolehlivosti jsou uvedeny v tabulce 65. Nejvyšší shody dosáhnul Thomasův model, jehož rychlostní konstanta odpovídá hodnotě $0,00346 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$.



Obrázek 90: Průniková křivka fenanthrenu (test č. 8).

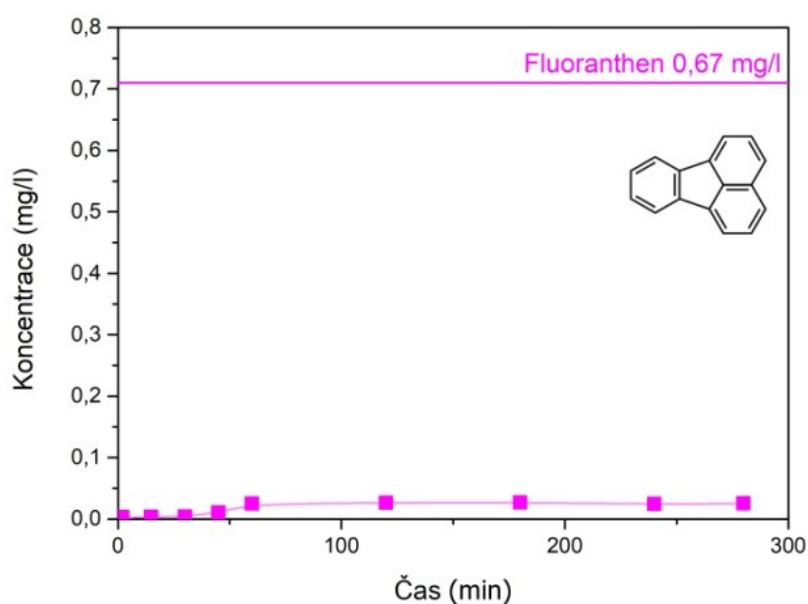


Obrázek 91: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 8), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

Tabulka 65: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 8).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,564
Yoon a Nelsonův model	0,552
BTSD model	0,560

Na průnikové křivce fluoranthenu (obrázek 92) je změna průtoku patrná jen minimálně. Nárůst koncentrace byl i při rychlejšímu průtoku v počátcích testu je mírný a po zpomalení se koncentrace dále téměř nezvyšovala. Maximální adsorpční výnos adsorpce fluoranthenu byl 89,7 % a představuje nejvyšší účinnost z provedených testů. I v tomto případě nebyla nejvyšší účinnost způsobena směsí sorbentů, jelikož TMA-vermikulit měl v samostatném testu výrazně nižší adsorpční účinnost. I zde je patrně vysoká účinnost adsorpce způsobená nižší rychlostí kontaminované vody.



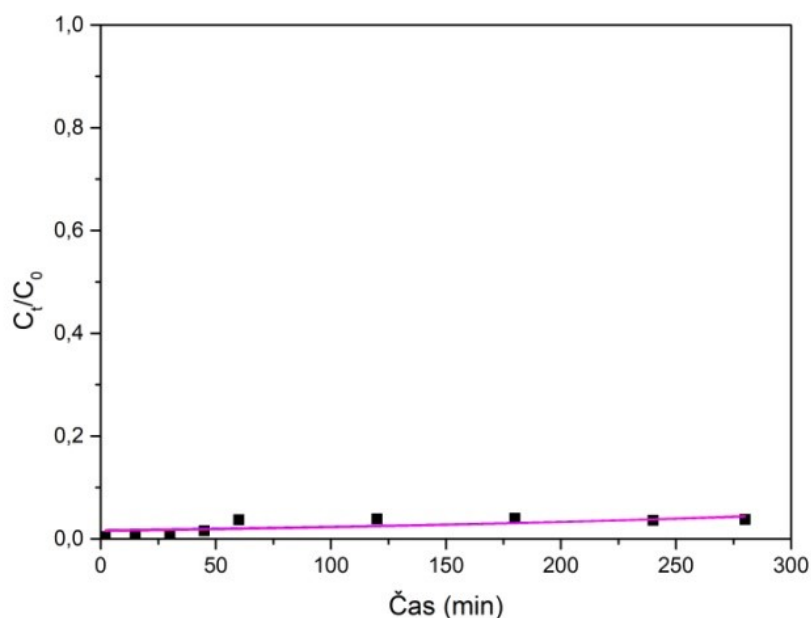
Obrázek 92: Průniková křivka fluoranthenu (test č. 8).

Jelikož se koncentrace na výstupu po celou dobu testu téměř nezvyšovala, mají modelové křivky při adsorpci fluoranthenu na směs modifikovaných vermikulitů velmi nízkou shodu s naměřenými daty, což je patrné na nízkých hodnotách spolehlivosti (viz tabulka 66). Jednotlivé modelové průnikové křivky jsou zobrazeny na obrázku 93 a největší

shody dosáhnul Thomasův model, jehož rychlostní konstanta odpovídá hodnotě $0,00390 \text{ ml.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$.

Tabulka 66: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 8).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,431
Yoon a Nelsonův model	0,420
BTSD model	0,427



Obrázek 93: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 8), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

3.4.9. Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 9

Test č. 9 byl zaměřen na testování sorpční účinnosti HDP-vermikulitu vůči ibuprofenu a diclofenaku. Jedná se o velmi rozšířeně používaná léčiva a jejich eliminace z odpadních vod je významným tématem současných výzkumů. Tento a následující dva testy také doplňují skutečnosti zjištěné v diplomové práci Evy Vyvialové z roku 2017 [106], ve které byl

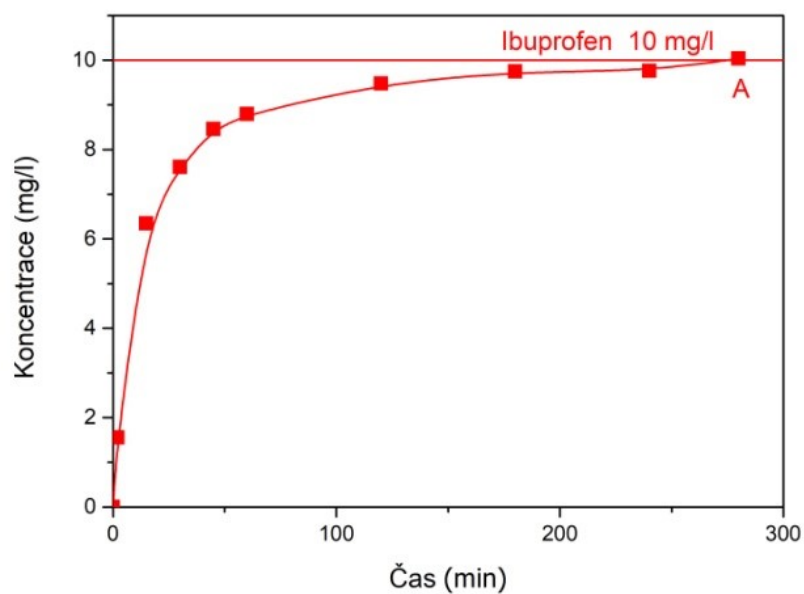
proveden výzkum adsorpce ibuprofenu a diclofenaku na modifikované formy vermikulitu ve vsádkové adsorpci.

Při tomto testu bylo použito 100 g HDP-vermikulitu s křemičitým pískem v poměru 1:10. Jelikož množství modifikovaného vermikulitu, jeho poměr s křemičitým pískem a také množství kontaminované vody (300 dm³) byly stejné jako u testu č. 5, byly zachovány i podmínky průtoku a tlaku. Do primární nádrže byly přidány navážky vybraných látek dle tabulky 27 v kapitole 2.6.3 v experimentální části. Před provedením těchto testů byl proveden test pouze s náplní 1000 gramů křemičitého písku pro stanovení množství obou látek adsorbovaných na povrch písku. Tato množství jsou uvedena v tabulce 67. Po provedení testů s náplní modifikovaných forem vermikulitů spolu s křemičitým pískem, byly tyto hodnoty odečteny od celkového adsorbovaného množství, aby byla zjištěna množství obou látek adsorbovaných pouze na modifikovaný vermikulit.

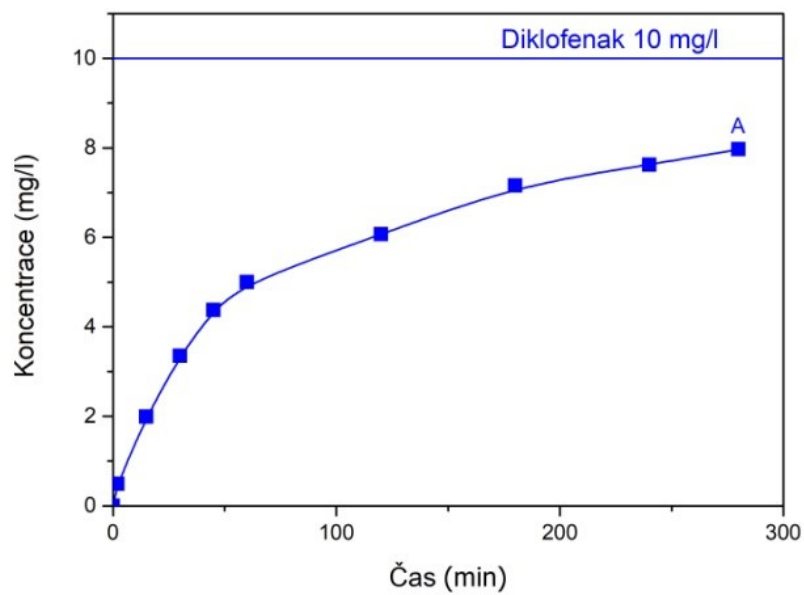
Tabulka 67: Množství ibuprofenu a diclofenaku adsorbované na 1 kg křemičitého písku (test č. 9).

Stanovovaná látka	mg / 1 kg písku
Ibuprofen	4,34
Diclofenak	6,81

Na obrázku 94 je zobrazená průniková křivka ibuprofenu. Z ní je patrné, že adsorpční kapacita HDP-vermikulitu byla z počátku rychle zaplňována avšak k dosažení sorpční kapacity a tím vyrovnaní koncentrace ibuprofenu došlo až k závěru testu. Vypočtený maximální adsorpční výnos adsorpce ibuprofenu ($\log K_{ow}$ 3,97) na HDP-vermikulit byl 10,9 %. Z průnikové křivky diclofenaku ($\log K_{ow}$ 4,51), zobrazené na obrázku 95 vyplývá, že HDP-vermikulit má daleko vyšší adsorpční účinnost vůči diclofenaku než vůči ibuprofenu, což je i v tomto případě zapříčiněno vyšší afinitou vůči sorbentu díky vyššímu koeficientu $\log K_{ow}$. Nárůst koncentrace na výstupu byl daleko pozvolnější a ani po ukončení testu a přečerpání 300 dm³ kontaminované vody nebyla adsorpční kapacita sorbentu naplněna. Tomu také odpovídá maximální adsorpční výnos adsorpce diclofenaku na HDP-vermikulit, jenž byl 40,1 %.



Obrázek 94: Průniková křivka ibuprofenu (test č. 9).



Obrázek 95: Průniková křivka diclofenaku (test č. 9).

V tabulkách 68 a 69 jsou srovnány hodnoty spolehlivosti jednotlivých modelů při adsorpci ibuprofenu a diclofenaku na HDP-vermikulit. Z hodnot je patrné, že největší shodu s experimentálními daty měl Thomasův model. Rovněž lze odvodit, že u ibuprofenu, pro nějž

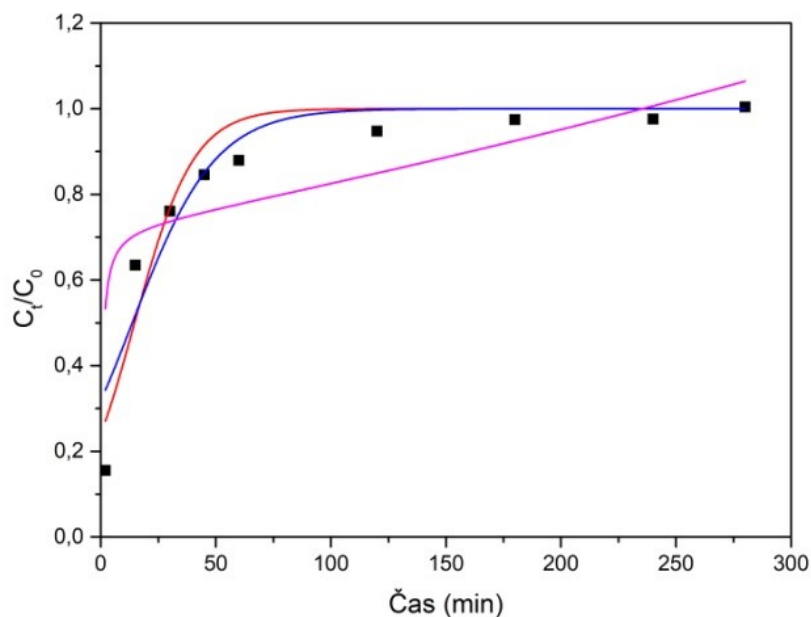
byla adsorpční kapacita naplněna, byly tyto hodnoty vyšší, což se také projevilo v charakteru výsledných křivek zobrazených na obrázcích 96 a 97. Thomasova rychlostní konstanta má pro adsorpci ibuprofenu hodnotu $0,07819 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ a pro adsorpci diclofenaku $0,01112 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$.

Tabulka 68: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci ibuprofenu (test č. 9).

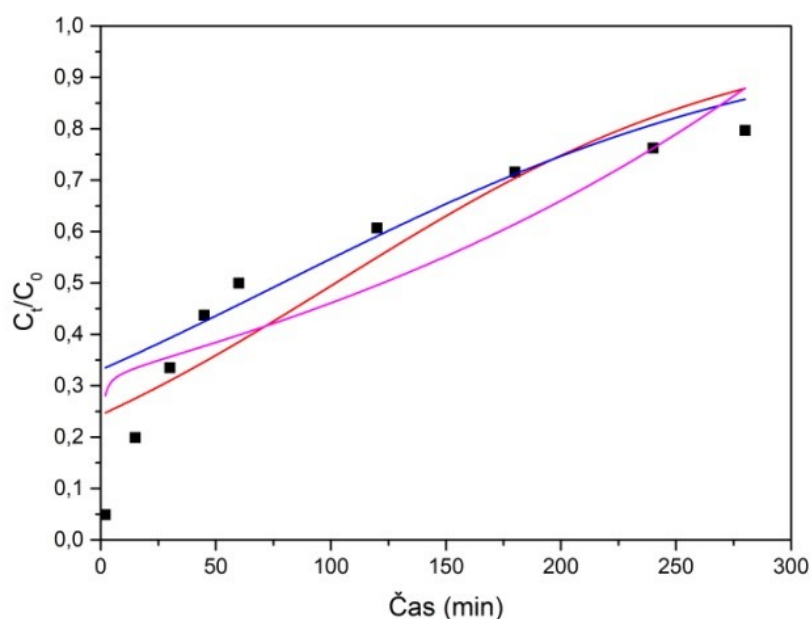
Použitý model	R^2
Thomasův model	0,906
Yoon a Nelsonův model	0,886
BTSD model	0,638

Tabulka 69: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci diclofenaku (test č. 9).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,828
Yoon a Nelsonův model	0,809
BTSD model	0,755



Obrázek 96: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci ibuprofenu (test č. 9), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.



Obrázek 97: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci diclofenaku (test č. 9), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

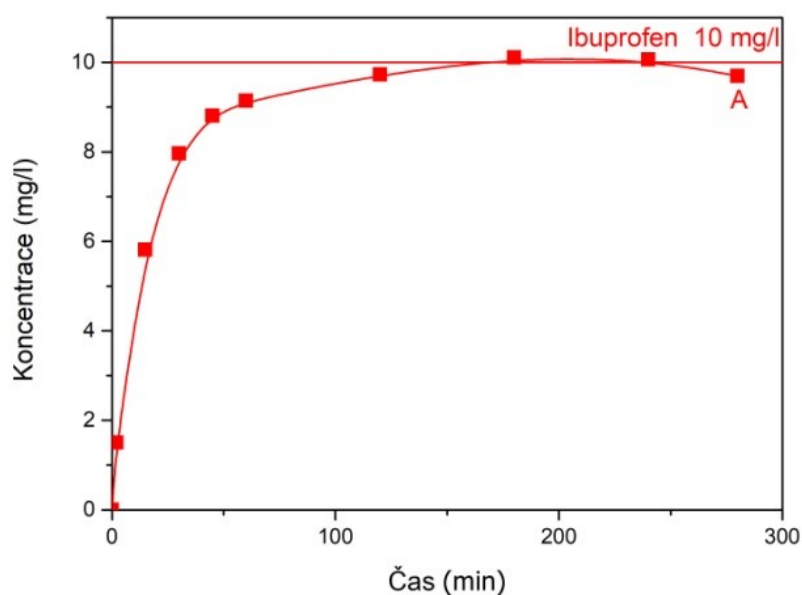
3.4.10. Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 10

Test č. 10 byl proveden pro porovnání sorpční účinnosti HDTMA-vermikulitu s předchozím testovaným HDP-vermikulitem. Jelikož z předchozích provedených testů vyplynulo, že modifikovaný TMA-vermikulit o zrnitosti pod 40 μm není pro dynamickou sorpci vhodný, nebyl již pro adsorpci ibuprofenu a diclofenaku použit. Množství HDTMA-vermikulitu použitého při tomto testu bylo 100 g. Množství kontaminované vody, průtok, tlakové podmínky a koncentrace sorbovaných látek byly také totožné pro zaručení srovnatelnosti. Do primární nádrže byly přidány navážky vybraných látek dle tabulky 28 v kapitole 2.6.3 v experimentální části.

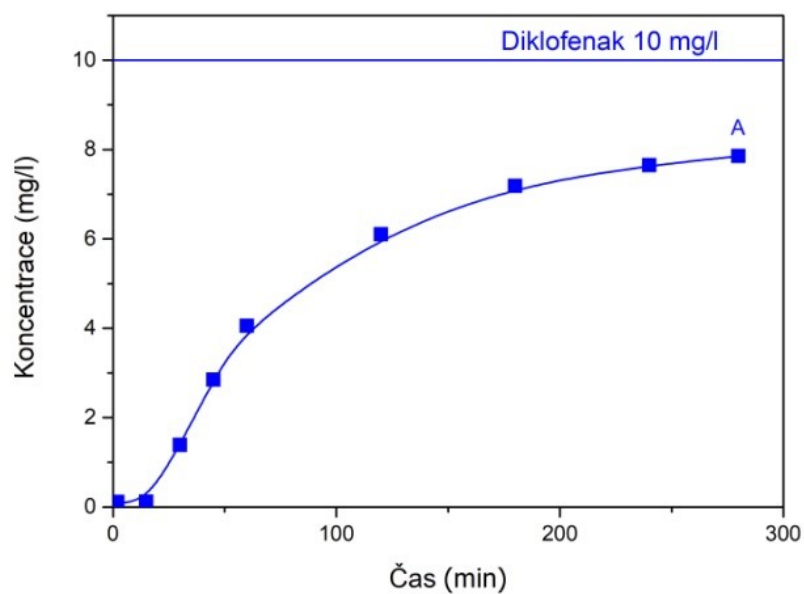
Z průnikových křivek ibuprofenu a diclofenaku na obrázcích 98 a 99 je patrné, že u ibuprofenu došlo k naplnění sorpční kapacity HDTMA-vermikulitu dříve, než tomu bylo u HDP-vermikulitu, a to v čase 120 minut. Průniková křivka diclofenaku je u obou testů velmi podobná a k naplnění sorpční kapacity u HDTMA-vermikulitu nedošlo. Maximální adsorpční výnos HDTMA-vermikulitu byl pro ibuprofen 7,9 % a pro diclofenak 44,2 %. Oproti předchozímu testu tedy došlo k mírnému snížení účinnosti adsorpce ibuprofenu a naopak

zvýšení účinnosti adsorpce u diclofenaku. Nižší účinnost adsorpce ibuprofenu HDTMA-vermikulitem oproti HDP-vermikulitu, byla prokázána také při vsádkové adsorpci v diplomové práci Evy Vyvialové, ovšem při vsádkové adsorpci diclofenaku měl HDTMA-vermikulit téměř totožnou účinnost. Vyšší adsorpční účinnost HDTMA-vermikulitu vůči diclofenaku může být způsobená např. právě specifickými podmínkami dynamické adsorpce.

Z uvedených hodnot spolehlivosti v tabulce 70 a 71 vyplývá, že i pro popis adsorpce obou látek na HDTMA-vermikulit je nejvhodnější Thomasův model. Vypočtené rychlostní konstanty Thomasova modelu byly pro ibuprofen $0,09570 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ a pro diclofenak $0,01502 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$. Průnikové křivky jednotlivých modelů jsou zobrazeny na obrázku 100 a 101.



Obrázek 98: Průniková křivka ibuprofenu (test č. 10).



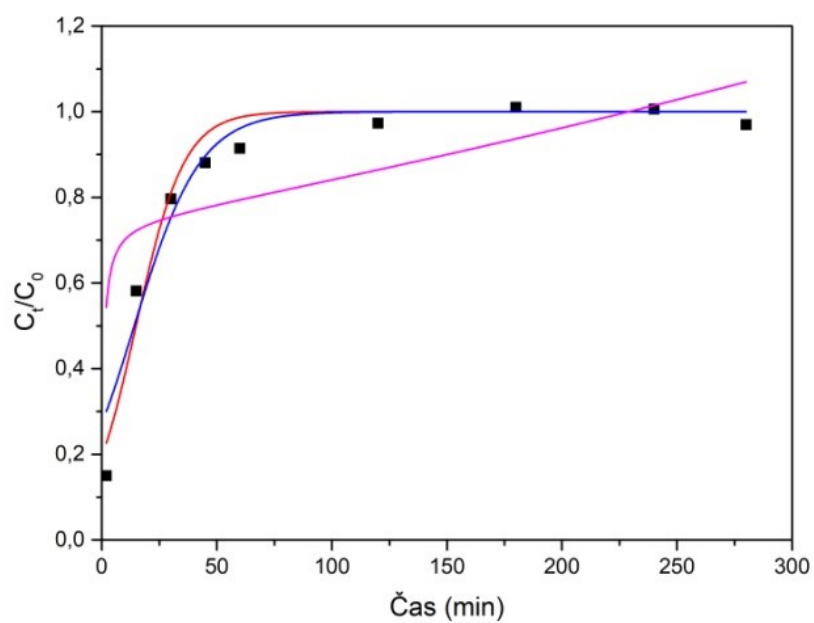
Obrázek 99: Průniková křivka diclofenaku (test č. 10).

Tabulka 70: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci ibuprofenu (test č. 10).

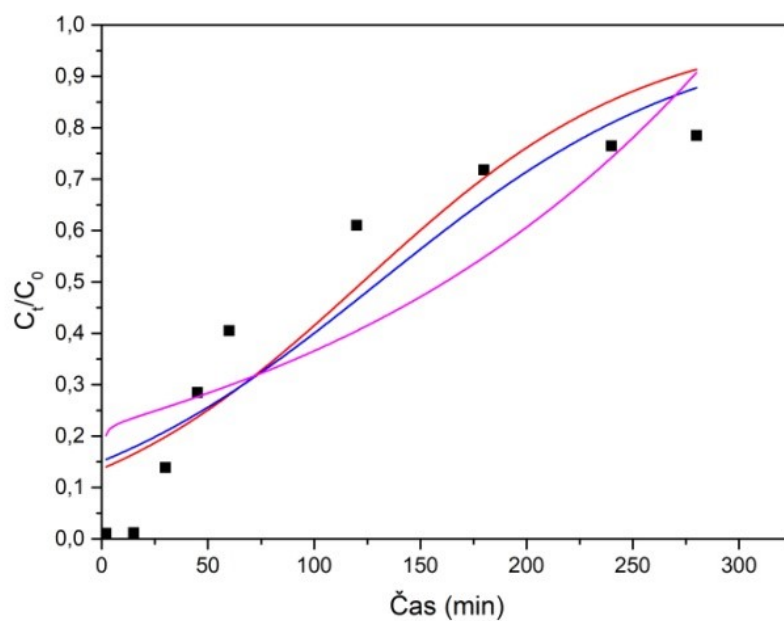
Použitý model	R^2
Thomasův model	0,957
Yoon a Nelsonův model	0,940
BTSD model	0,587

Tabulka 71: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci diclofenaku (test č. 10).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,852
Yoon a Nelsonův model	0,850
BTSD model	0,719



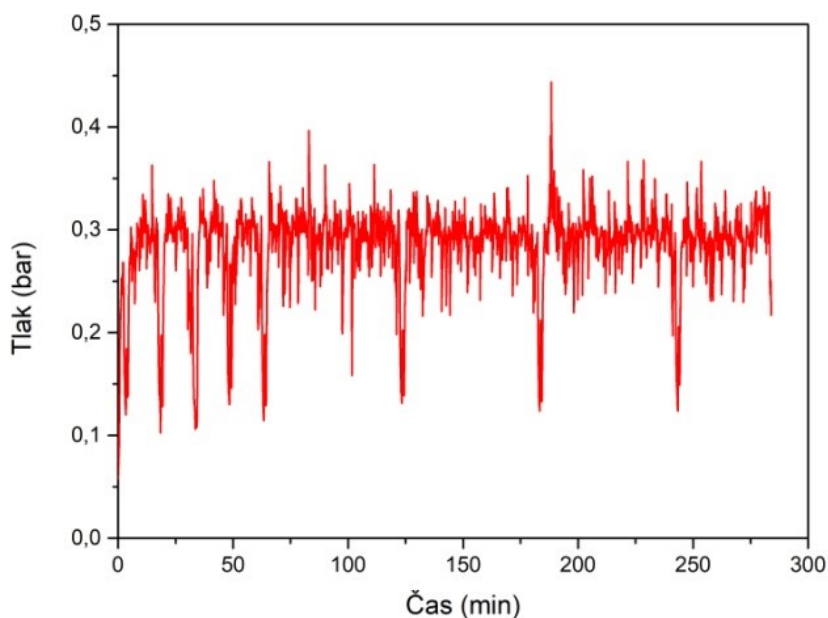
Obrázek 100: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci ibuprofenu (test č. 10), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.



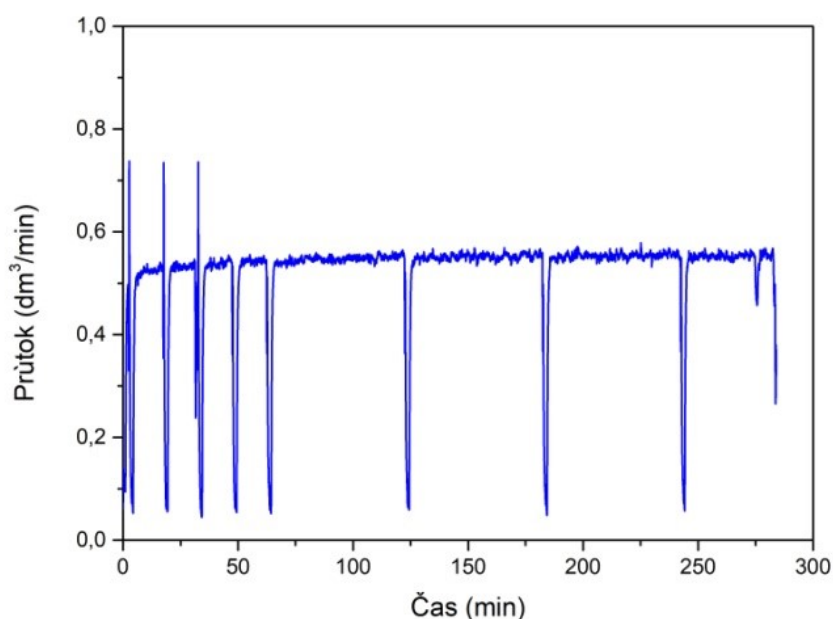
Obrázek 101: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci diclofenaku (test č. 10), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

3.4.11. Dynamická adsorpce vybraných látek: Test č. 11

Při testu č. 11 byl testován vliv rychlosti průtoku na adsorpční účinnost HDP-vermikulitu. Parametry testu byly totožné s testem č. 9 (100 g HDP-vermikulitu v poměru 1:10 s křemičitým pískem), kromě rychlosti průtoku, který byl nastaven na $0,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Jelikož byl průtok poloviční, bylo i množství kontaminované vody prošlé náplňovou kolonou za stejný časový úsek poloviční. Do primární nádrže byly přidány navážky vybraných látek dle tabulky 28 v kapitole 2.6.3 v experimentální části. Parametry tlaku a průtoku při testu č. 11 jsou zobrazeny na obrázku 102 a 103. Průtok byl vyrovnaný po celou dobu testu a tlak se pohyboval v oblasti 0,3 bar.



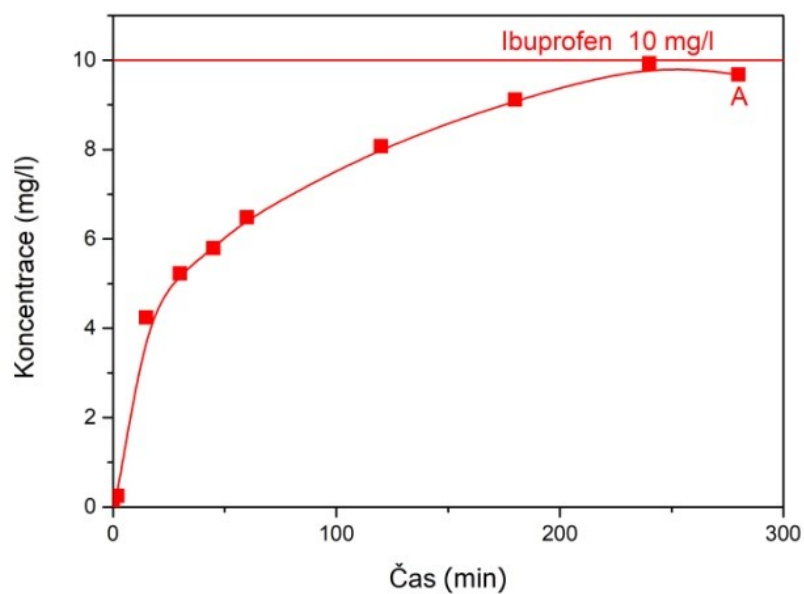
Obrázek 102: Záznam tlaku při testu č. 11.



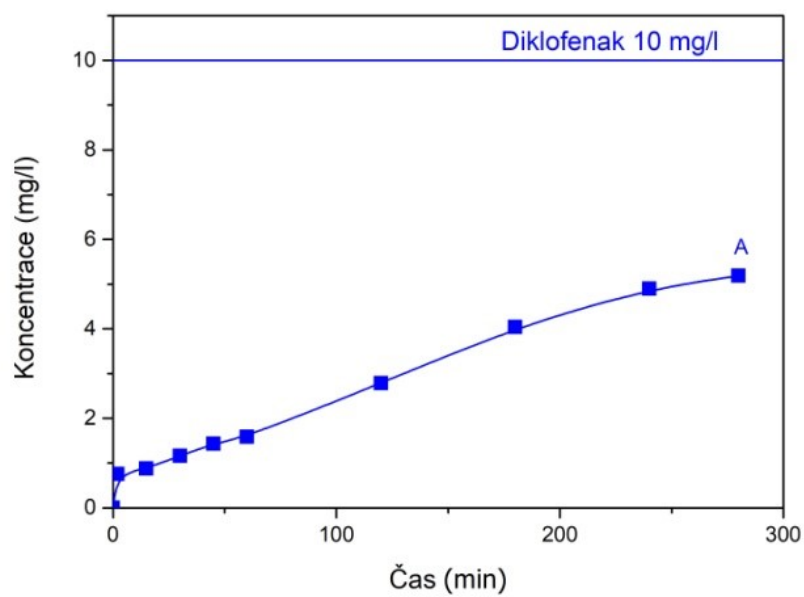
Obrázek 103: Záznam průtoku při testu č. 11.

Z průnikových křivek ibuprofenu a diclofenaku (obrázek 104 a 105) je patrný daleko pomalejší nárůst koncentrace na výstupu. Průniková křivka diclofenaku má téměř lineární charakter a obě značí, že při pomalejším průtoku jsou tyto látky sorbovány s vyšší účinností. I vypočtené maximální adsorpční výnosy potvrzují vyšší účinnost adsorpce obou látek. V případě ibuprofenu byl stanoven maximální adsorpční výnos na 100 g HDP-vermikulitu 21,6 % a v případě diclofenaku 68,5 %. Vzhledem k tomu, že náplňovou kolonou proteklo jen poloviční množství kontaminované vody o stejné koncentraci obou látek, bylo zde nutné porovnat absolutní množství obou adsorbovaných látek. V testu č. 9 bylo adsorbováno 282,7 mg Ibuprofenu a 1124,2 g diclofenaku a v testu č. 11 bylo adsorbováno 605,1 mg ibuprofenu a 1918,9 mg diclofenaku. Z těchto hodnot je již patrné, že při zpomalení průtoku o polovinu byla výrazně zvýšena účinnost adsorpce HDP-vermikulitu.

Z vypočtených hodnot parametrů spolehlivosti (tabulky 72 a 73) jednotlivých použitých modelů vyplývá, že i při tomto testu byl nejvhodnější Thomasův model. Thomasová rychlostní konstanta má hodnotu pro ibuprofen $0,03040 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ a pro diclofenak $0,00864 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$. Modelové průnikové křivky jsou zobrazeny na obrázku 106 a 107.



Obrázek 104: Průniková křivka ibuprofenu (test č. 11).



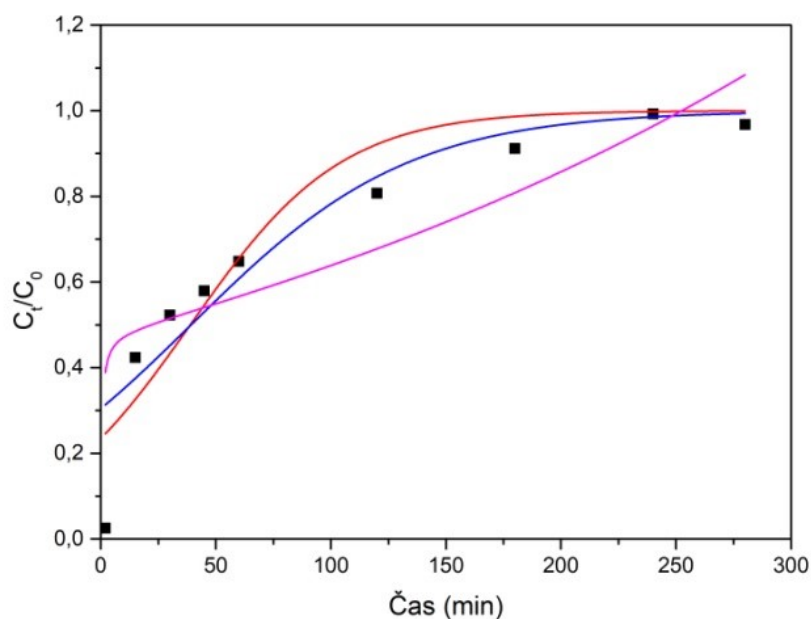
Obrázek 105: Průniková křivka diclofenaku (test č. 11).

Tabulka 72: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci ibuprofenu (test č. 11).

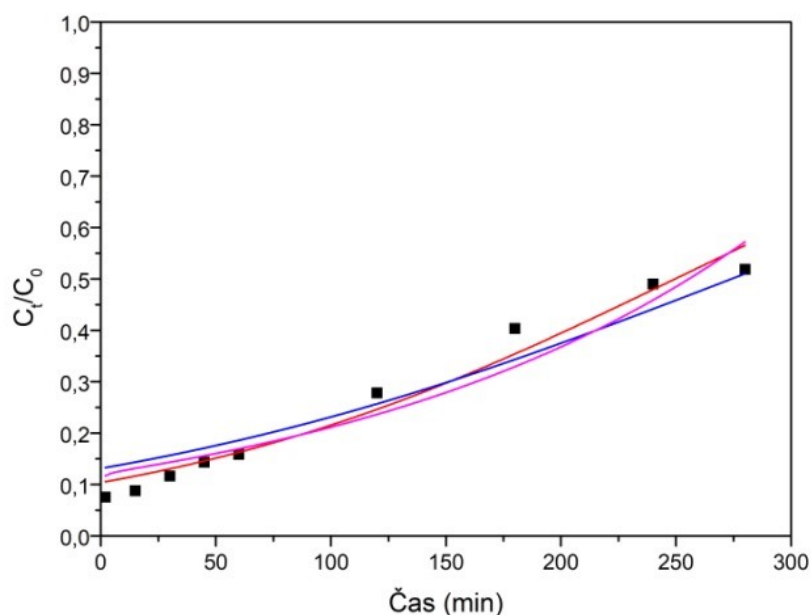
Použitý model	R^2
Thomasův model	0,871
Yoon a Nelsonův model	0,854
BTSD model	0,725

Tabulka 73: Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci diclofenaku (test č. 11).

Použitý model	R^2
Thomasův model	0,964
Yoon a Nelsonův model	0,926
BTSD model	0,927



Obrázek 106: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci ibuprofenu (test č. 11), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.



Obrázek 107: Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci diclofenaku (test č. 11), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

3.4.12. Hodnocení dynamické adsorpce vybraných látek na jednotlivé typy modifikovaných forem vermikulitů

Při zhodnocení adsorpce vybraných látek na jednotlivé typy modifikovaných forem vermikulitů byly využity parametry maximálního adsorpčního výnosu a Thomasova rychlostní konstanta. Maximální adsorpční výnos udává poměr adsorbovaného množství látky k celkovému množství látky prošlému náplní v koloně do doby vyčerpání sorbentu. Thomasova rychlostní konstanta udává množství adsorbované látky v závislosti na průtoku. Vyšší hodnoty Thomasovy rychlostní konstanty odpovídají rychlejšímu nasycení sorbentu a tím nižší adsorpční kapacitě vůči dané látce.

Při adsorpci fenolu na jednotlivé typy modifikovaných forem vermikulitů jsou z tabulky 74 patrné výrazné rozdíly. Výrazně vyšší adsorpční účinnost při adsorpci fenolu na HDP-vermikulit u testu č. 4 oproti testu č. 5 naznačuje, že rychlost průtoku má výrazný vliv na průběh adsorpce, což je ve shodě s informacemi v kapitole 1.5.1. Pomalejší rychlost průtoku způsobuje delší dobu kontaktu adsorbované látky se sorbentem a tím umožňuje její účinnější adsorpci. Pro zhodnocení účinnosti adsorpce mezi jednotlivými sorbenty byl

v následujících testech použit stejný průtok kontaminované vody, z tohoto důvodu budou pro porovnání účinnosti HDP-vermikulitu použity údaje z testu č. 5. Při porovnání výsledků z testu č. 5 a 6 je patrné mírné snížení maximálního adsorpčního výnosu v případě HDTMA-vermikulitu oproti HDP-vermikulitu. Avšak Thomasova rychlostní konstanta naznačuje mírně rychlejší zaplňování sorpční kapacity u HDP-vermikulitu. Dle vsádkové adsorpce měl HDTMA-vermikulit téměř dvakrát vyšší maximální sorpční kapacitu vůči fenolu než HDP-vermikulit podobně jako TMA-vermikulit. Dle výsledků dynamické adsorpce lze tedy usuzovat, že při průtokové adsorpci, při které látky přicházejí do kontaktu se sorbentem jen po omezenou dobu při průchodu náplňovým filtrem, se již rozdíly v adsorpční účinnosti neprojevují tak výrazně. Minimální adsorpční výnos u TMA-vermikulitu byl způsoben odnosem částic sorbentu z náplňového filtru a výsledky z dynamické adsorpce tudíž nejsou relevantní. U hodnocení účinnosti adsorpce mohou být využity hodnoty z vsádkové adsorpce, kde při adsorpci fenolu bylo v případě TMA-vermikulitu dosaženo lepších výsledků než v případě HDP a BTMA vermikulitů. Z výsledků dynamické sorpce látek na kombinaci modifikovaných vermikulitů je patrné, že při adsorpci fenolu, bylo dosaženo lepších výsledků než u jednotlivých sorbentů, kromě testu č. 4. I zde za vysokou adsorpční účinností patrně stojí nízká rychlost průtoku. Ta byla způsobena migrací TMA-vermikulitu v náplňovém filtru a jeho usazením v horní části, kde způsobil nízkou prostupnost a následovně zvýšení tlaku. I přes nižší průtokovou rychlost však kombinace jednotlivých sorbetů způsobila nárůst maximálního adsorpčního výnosu oproti HDP a HDTMA-vermikulitu o 0,7 a 0,9 %.

Tabulka 74: Thomasovy rychlostní konstanty a hodnoty maximálního adsorpčního výnosu při adsorpci fenolu na modifikované formy vermikulitu při jednotlivých testech.

Test č.	Použitý sorbent	k_{TH} (ml.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	Y (%)
4.	HDP-vermikulit	0,05016	19,8
5.	HDP-vermikulit	0,17169	11,8
6.	HDTMA-vermikulit	0,13794	11,6
7.	TMA-vermikulit	0,19160	3,5
8.	HDP, HDTMA, TMA-vermikulit	0,08380	12,5

k_{TH} - Thomasova rychlostní konstanta (ml.min⁻¹.mg⁻¹)

Y- Maximální adsorpční výnos (%)

Při adsorpci indolu na jednotlivé typy modifikovaných forem vermikulitů jsou z tabulky 75 patrné výraznější rozdíly v adsorpční účinnosti než u adsorpce fenolu. Porovnání

testu č. 4 a 5 potvrzuje informaci o vlivu rychlosti průtoku na účinnost adsorpce. Při pomalejším průtoku u adsorpce na HDP-vermikulit došlo k vyššímu maximálnímu adsorpčnímu výnosu. Rozdíly mezi adsorpcí indolu na HDP a HDTMA-vermikulit jsou již výraznější a jsou ve shodě s výsledky získanými při testech vsádkové adsorpce. V případě HDP-vermikulitu bylo dosaženo mnohem vyššího maximálního adsorpčního výnosu způsobeného pravděpodobně interakcemi π elektronů pyridinového jádra ve struktuře HDP-vermikulitu a aromatických kruhů indolu podobně jako u vsádkové adsorpce, což potvrzuje i nižší hodnota Thomasovy rychlostní konstanty. Výsledky adsorpce indolu na TMA-vermikulit nejsou relevantní a při zhodnocení je nutné vycházet z výsledků vsádkové adsorpce. Výrazný nárůst maximálního adsorpčního výnosu a také snížení Thomasovy rychlostní konstanty jsou patrné u adsorpce na směs modifikovaných vermikulitů. Zde se opět projevil vliv rychlosti průtoku na adsorpční účinnost, rozdíl je oproti adsorpci fenolu mnohem výraznější.

Tabulka 75: Thomasovy rychlostní konstanty a maximální adsorpční výnosy při adsorpci indolu na modifikované formy vermikulitu při jednotlivých testech.

Test č.	Použitý sorbent	k_{TH} (ml.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	Y (%)
4.	HDP-vermikulit	0,06084	27,0
5.	HDP-vermikulit	0,06340	22,5
6.	HDTMA-vermikulit	0,16135	13,7
7.	TMA-vermikulit	0,21194	9,2
8.	HDP, HDTMA, TMA-vermikulit	0,00840	34,7

k_{TH} - Thomasova rychlostní konstanta (ml.min⁻¹.mg⁻¹)

Y- Maximální adsorpční výnos (%)

Při porovnání testu č. 4 a 5 v případě adsorpce 2-methylnaftalenu (viz tabulka 76) byl opět prokázán vliv rychlosti průtoku na účinnost adsorpce, která byla při pomalejším průtoku vyšší. Rozdíly v účinnosti adsorpce mezi HDP a HDTMA-vermikulitem, jsou také v souladu s výsledky vsádkové adsorpce, a podobně jako při adsorpci indolu i zde účinnější adsorpci patrně způsobila interakce π elektronů mezi sorbovanou látkou a aromatickým jádrem ve struktuře HDP-vermikulitu. Odnos částic při testu adsorpce na TMA-vermikulit opět znemožňuje porovnání adsorpční účinnosti při průtokovém typu adsorpce. Výrazně vyšší maximální adsorpční výnos při adsorpci 2-methylnaftalenu na směs modifikovaných

vermikulitů je i zde patrně způsoben nižší rychlosti průtoku a tím vyšší adsorpční účinnosti při testu č. 8.

Tabulka 76: Thomasovy rychlostní konstanty a maximální adsorpční výnosy při adsorpci 2-methylnaftalenu na modifikované formy vermikulitu při jednotlivých testech.

Test č.	Použitý sorbent	k_{TH} (ml.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	Y (%)
4.	HDP-vermikulit	0,00999	50,6
5.	HDP-vermikulit	0,00730	45,2
6.	HDTMA-vermikulit	0,00697	37,0
7.	TMA-vermikulit	0,03421	21,2
8.	HDP, HDTMA, TMA-vermikulit	0,00627	59,1

k_{TH} - Thomasova rychlostní konstanta (ml.min⁻¹.mg⁻¹)

Y- Maximální adsorpční výnos (%)

U zhodnocení adsorpce fenanthrenu (viz tabulka 77) se podobně jako u předchozích látek projevil jeden z hlavních vlivů na dynamickou adsorpci a to rychlost průtoku. Při porovnání testu č. 4 a 5 způsobilo navýšení rychlosti průtoku nižší adsorpční účinnost. Při porovnání adsorpční účinnosti HDP a HDTMA-vermikulitu jsou patrné pouze mírné rozdíly a tyto výsledky jsou v souladu s výsledky získanými při vsádkové adsorpci. Je pravděpodobné, že při adsorpci látek s nízkou polaritou je již rozhodujícím faktorem koeficient log K_{OW} společně s interakcemi π elektronů. U adsorpce fenanthrenu na TMA-vermikulit byl vypočten maximální adsorpční výnos 54,9 % což je při skutečnosti odnosu části sorbentu z náplňového filtru vysoká hodnota. Při adsorpci na směs modifikovaných forem vermikulitů bylo i při tomto testu adsorbováno vyšší množství než na jakýkoliv samostatný sorbent kromě testu č. 4, při kterém byla při adsorpci použita také pomalejší průtoková rychlost.

Tabulka 77: Thomasovy rychlostní konstanty a maximálního adsorpčního výnosu při adsorpci fenanthrenu na modifikované formy vermikulitu při jednotlivých testech.

Test č.	Použitý sorbent	k_{TH} (ml.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	Y (%)
4.	HDP-vermikulit	0,00126	92,0
5.	HDP-vermikulit	0,00596	78,7
6.	HDTMA-vermikulit	0,00481	72,8

7.	TMA-vermikulit	0,00451	54,9
8.	HDP, HDTMA, TMA-vermikulit	0,00346	86,3

k_{TH} - Thomasova rychlostní konstanta ($\text{ml.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$)

Y- Maximální adsorpční výnos (%)

Při adsorpci fluoranthenu se na rozdíl od adsorpce předešlých látek projevuje nárůst maximálního adsorpčního výnosu u testu č. 5 oproti testu č. 4 (viz tabulka 78). Z toho vyplývá, že i při vyšší rychlosti průtoku se na HDP-vermikulit adsorbovalo vyšší množství fluoranthenu než při nižší průtokové rychlosti v přechodném testu. Avšak jelikož nebylo při testech dosaženo maximální adsorpční kapacity sorbentu, je v tomto případě lepší usuzovat o účinnosti adsorpce dle Thomasovy rychlostní konstanty. Ta je u testu č. 4 mírně nižší, což naznačuje pomalejší zaplňování sorpční kapacity, a tím lepší účinnost adsorpce. Při porovnání maximálního adsorpčního výnosu mezi HDP a HDTMA-vermikulitem jsou výsledky ve shodě se vsádkovou adsorpcí. HDTMA-vermikulit měl mírně nižší adsorpční účinnost vůči fluoranthenu než HDP-vermikulit. Z výsledků adsorpce fluoranthenu na TMA-vermikulit je patrná silná adsorpční účinnost i po odnosu velké části sorbentu z náplňového filtru. Při vsádkové adsorpci měl TMA-vermikulit nejnižší účinnost vůči fluoranthenu mezi testovanými sorbenty. Nejvyššího adsorpčního výnosu při adsorpci fluoranthenu dosáhla směs tří sorbentů při testu č. 8. Toto navýšení bylo patrně způsobeno vyšší adsorpční účinností TMA-vermikulitu, který v případě fluoranthenu měl i po odnosu části náplně v testu č. 7 dobrou účinnost a při testu č. 8, v jehož průběhu k odnosu částic nedošlo, mohl navýšit maximální adsorpční výnos směsi použitých sorbentů.

Tabulka 78: Thomasovy rychlostní konstanty a maximální adsorpční výnosy při adsorpci fluoranthenu na modifikované formy vermikulitu při jednotlivých testech.

Test č.	Použitý sorbent	k_{TH} ($\text{ml.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$)	Y (%)
4.	HDP-vermikulit	0,00243	79,0
5.	HDP-vermikulit	0,00291	83,0
6.	HDTMA-vermikulit	0,00215	80,1
7.	TMA-vermikulit	0,00316	76,3
8.	HDP, HDTMA, TMA-vermikulit	0,00390	89,7

k_{TH} - Thomasova rychlostní konstanta ($\text{ml.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$)

Y- Maximální adsorpční výnos (%)

Při hodnocení adsorpční účinnosti HDP a HDTMA-vermikulitu vůči ibuprofenu je z tabulky 79 patrné, že HDTMA-vermikulit má mírně nižší adsorpční účinnost než HDP-vermikulit. Potvrzuje to jednak vypočtený maximální adsorpční výnos a také Thomasova rychlostní konstanta. Z výsledků je také patrný významný vliv rychlosti průtoku na adsorpční účinnost. Porovnání výsledku testu č. 9 a 11, kdy byl použit stejný sorbent, ale různé rychlosti proudění, potvrzuje dříve zjištěné poznatky, že při pomalejším průtoku a tím delším kontaktu mezi adsorbovanou látkou a sorbentem, dochází k vyšší adsorpční účinnosti. Potvrzují to výsledky maximálního adsorpčního výnosu a také hodnoty Thomasovy rychlostní konstanty.

Tabulka 79: Thomasovy rychlostní konstanty a maximální adsorpční výnosy při adsorpci ibuprofenu na modifikované formy vermikulitu při jednotlivých testech.

Test č.	Použitý sorbent	k_{TH} (ml.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	Y (%)
9.	HDP-vermikulit	0,07819	10,9
10.	HDTMA-vermikulit	0,09570	7,9
11.	HDP-vermikulit	0,03040	21,6

k_{TH} - Thomasova rychlostní konstanta (ml.min⁻¹.mg⁻¹)

Y- Maximální adsorpční výnos (%)

Z výsledků testů dynamické adsorpce diclofenaku na jednotlivé typy sorbentů (viz tabulka 80) je patrné, že diclofenak se lépe adsorboval na HDTMA-vermikulit. Zde může být vyšší adsorpce na HDTMA-vermikulit způsobena větším mezivrstevním prostorem prokázaným analýzou rentgenové práškové difrakční analýzy. Významný je opět rozdíl v maximálním adsorpčním výnosu mezi testem č. 9 a 11. Opět se v tomto případě silně projevil vliv rychlosti průtoku na účinnost adsorpce, jež zapříčinil vyšší adsorpční výnos u testu č. 11, při kterém byla použita poloviční rychlost proudění kontaminované vody.

Tabulka 80: Thomasovy rychlostní konstanty při adsorpci diclofenaku na modifikované formy vermikulitu při jednotlivých testech.

Test č.	Použitý sorbent	k_{TH} (ml.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	Y (%)
9.	HDP-vermikulit	0,01112	40,1

10.	HDTMA-vermikulit	0,01502	44,2
11.	HDP-vermikulit	0,00864	68,5

k_{TH} - Thomasova rychlostní konstanta ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$)

Y- Maximální adsorpční výnos (%)

3.5. Výsledky dynamické adsorpce organických látek z kontaminovaných podzemních vod na reálné lokalitě PARAMO a.s. Kolín (pilotní zkouška č. 1)

Dynamická sorpce organických látek z kontaminovaných podzemních vod na reálné lokalitě byla provedena ve spolupráci s firmou GEOTest, Brno a.s. Při tomto testu bylo použito 83 kg brazilského HDTMA-vermikulitu připraveného jako prototyp v BorsodChem MCHZ, s.r.o. podle receptury Centra nanotechnologií.

Celkem bylo zpracováno 22 m^3 vysoce znečištěné podzemní vody. Chemické analýzy odebraných vzorků na vstupu a výstupu z technologie byly analyzovány metodou GC/MS v laboratoři firmy GEOTest Brno, a.s.

V tabulce 81 jsou uvedeny výsledky pro dekontaminaci podzemní vody průtokovou sorpcí. První číslo ve sloupci odpovídá prvnímu odběru, druhé číslo odpovídá poslednímu odběru.

Tabulka 81: Výsledky získané v pilotní zkoušce č.1 ve spolupráci s GEOTest Brno, a.s.

Sloučenina	Vstup před sorpcí $\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	Výstup po sorpci $\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$
Benzen	550; 479	6,4; 467
Toluen	28000; 28220	69; 25370
Xyleny	426; 810	<2; 405
Ethylbenzen	110; 520	<2; 405
1,2-Dichlorbenzen	6700; 8360	5,0; 1750
1,3-Dichlorbenzen	2100; 1070	2,8; 240
1,4-Dichlorbenzen	2700; 1540	3,8; 463
Chlorbenzen	1500; 948	<1; 660

Naftalen	2300; 4110	<5; 553
Anilin	2900; 5300	1000; 4300
Fenol	35; 111	<2; 113
o-Kresol	330; 357	<2; 225
m,p-Kresol	370; 338	<2; 258

Z tabulky je zřejmé, že po zpracování 22 m³ vysoce kontaminované podzemní vody se již projevila snížená účinnost pro všechny testované látky. Z celkové bilance vyplynulo, že v procesu poloprovozního testu č. 1 bylo zachyceno cca 526 g organických látek, což odpovídá hodnotě 6,33 g.kg⁻¹ sorbentu. Jelikož adsorpční kapacita sorbentu po ukončení testu nebyla naplněna, byla celá aparatura převezena na další lokalitu, kde byla provedena další adsorpce na tento již použitý sorbent.

3.6. Výsledky dynamické adsorpce organických látek z kontaminovaných podzemních vod na reálné lokalitě Synthesia a.s. Pardubice (pilotní zkouška č. 2)

Druhý pilotní pokus byl také proveden ve spolupráci s firmou GEOTest Brno, a.s. Technologie, která byla použita na první reálné lokalitě, byla umístěna v přepravním kontejneru pro snadnou manipulaci. Celé sorpční zařízení bez manipulace se sorbentem bylo přemístěno na novou lokalitu a pouze připojeno na nový zdroj kontaminované vody..

V tabulce 82 jsou uvedeny výsledky pro dekontaminaci podzemní vody průtokovou sorpcí při prvním a posledním odběru, čili v době, kdy již adsorpční kapacita sorbentu byla téměř naplněna.

Tabulka 82: Výsledky získané v pilotní zkoušce č. 2 ve spolupráci s GEOTest Brno, a.s.

Sloučenina	Vstup před sorpcí μg.dm ⁻³	Výstup po sorpci μg.dm ⁻³
MBAS (aniontové tenzidy)	2,15	0,12
Benzen	<1	7,8
Toluen	26,7	16,8
Ethylbenzen	7,3	<2
Xyleny	12,8	3,6

1,1,2,2,-tetrachlorethen	4,8	<1
--------------------------	-----	----

Bilance celého procesu po zpracování 154,744 m³ znečištěné vody ukázala, že bylo odstraněno celkem 336 g MBAS, 2,672 g toluenu, 0,835 g ethylbenzenu, 1,299 g xylenu, 0,975 g 1,1,1-trichlorethenu a 1,232 g 1,1,2,2,-tetrachlorethenu. Studie ukázala vhodnost použití sorbentu i pro odstranění anionaktivních tenzidů (MBAS). Tento výsledek byl zřejmě ovlivněn jednak účinností organicky modifikovaného vermikulitu (s rostoucím koeficientem K_{OW} sorbovaných látek roste účinnost modifikovaného vermikulitu), což je zřejmé i v tomto případě, a také průtokem znečištěné vody, který byl vyšší než optimální (4,80 – 6,60 dm³.min⁻¹). Při vysokém průtoku se zřejmě látky nestihly adsorbovat, a proto např. benzen téměř procházel kolonou, avšak je možné, že v reálných podmínkách v náplni docházelo rovněž k nespecifikovaným degradačním procesům.

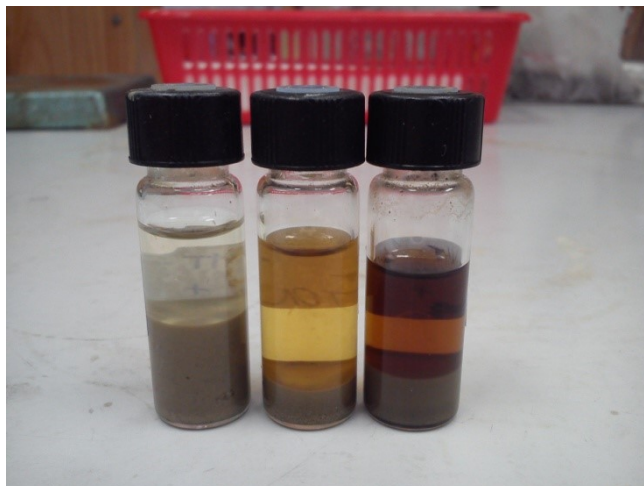
Na reálných lokalitách byla firmou GEOTest Brno, a.s. také testována adsorpční účinnost aktivního uhlí a ze závěrů srovnání jednotlivých sorbentů vyplynulo, že vermikulit modifikovaný hexadecyltrimethylamoniem je alternativním materiálem k aktivnímu uhlí. Adsorbované množství organických látek na HDTMA-vermikulit bylo 869 g, na aktivní uhlí 662 g. Uvedený přepočet je nutno chápat jako orientační také z důvodu nedosažení adsorpční kapacity obou sorbentů, avšak z těchto výsledků lze již usuzovat, že HDTMA-vermikulit má srovnatelnou popř. mírně vyšší adsorpční účinnost [88].

3.7. Techniky regenerace použitého sorbentu

3.7.1. Regenerace za použití vybraných rozpouštědel

Pro provedení techniky regenerace použitého sorbentu za použití vybraných rozpouštědel byl vybrán HDP-vermikulit, jehož sorpční kapacita byla naplněna před samotnou regenerací adsorpcí organických látek obsažených v reálné fenol-čpavkové vodě. Tento typ silně znečištěné průmyslové vody byl vybrán pro dosažení celkového nasycení sorbentu, při kterém by výsledky před a po regeneraci vykazovaly dostatečně detekovatelné rozdíly. Pro desorpci byla vybrána rozpouštědla aceton (propan-2-on), hexan a dichlormethan (viz obrázek 108). Hexan způsoboval nežádoucí bobtnání sorbentu. Dichlormethan měl

mnohem lepší extrakční schopnosti než aceton, a proto byl vybrán jako nejvhodnější rozpouštědlo pro provedení regenerace použitého sorbentu.



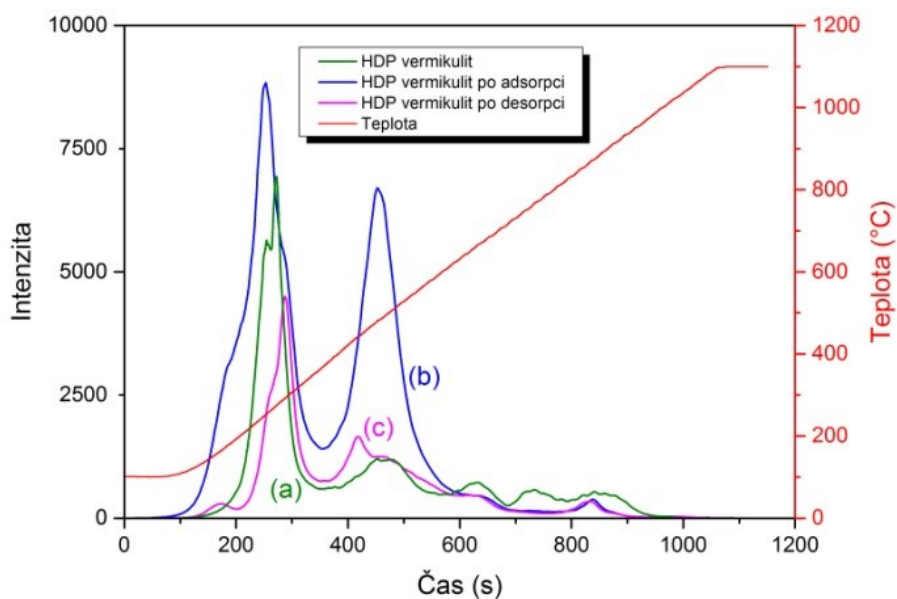
Obrázek 108: Směsi použitého vermikulitu a různých rozpouštědel (zleva: hexan, aceton a dichlormethan).

Pro stanovení přírůstku a úbytku adsorbovaných látek a jejich srovnání s původně připraveným HDP-vermikulitem byly jako nejvhodnější metody zvoleny analýzy obsahu fázového uhlíku a infračervené spektrometrie.

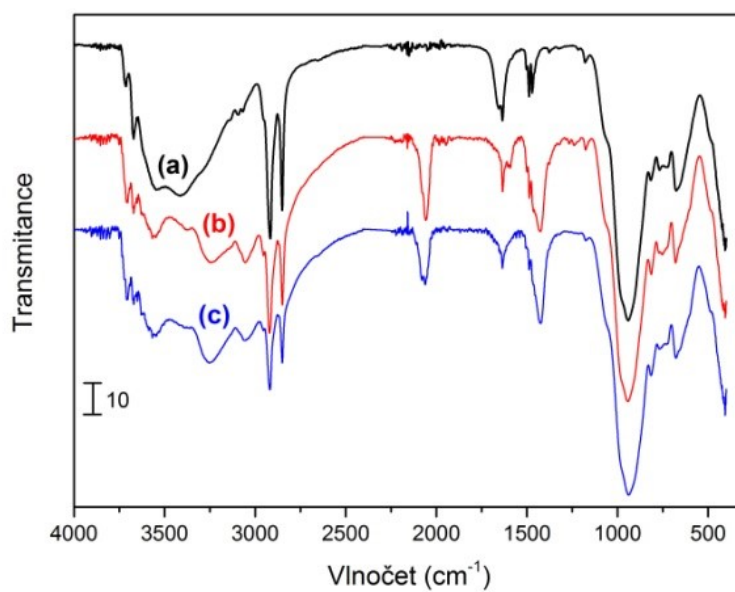
Na obrázku 109 je uvedeno srovnání připraveného HDP-vermikulitu, vermikulitu po adsorpci a regenerovaného vermikulitu. Z výsledku analýzy obsahu fázového uhlíku lze vyčíst významné snížení obsahu uhlíku u vzorku regenerovaného vermikulitu oproti použitému (po adsorpci). Je zde také patrné snížení obsahu uhlíku mezi původním HDP-vermikulitem (před použitím) a vermikulitem po regeneraci dichloromethanem. Z toho plyne, že při regeneraci dochází k uvolnění adsorbovaných organických látek, ale také k vymývání HDP kationů z mezivrstevného prostoru. První pík na záznamu odpovídá obsahu uhlíku v molekule HDP-kationu (rozmezí teplot 100 - 300 °C) a je zjevné, že vermikulit po regeneraci (obrázek 109c) obsahuje téměř poloviční množství obsahu uhlíku oproti původnímu HDP-vermikulitu. Druhý pík na záznamu (viz obrázek 109b), reprezentující uvolňování uhlíku při teplotách 400 - 500 °C, odpovídá adsorbovaným molekulám z fenol-čpavkové vody, viditelně mizí u regenerovaného vzorku a výsledné hodnoty se přibližují úrovni původně připraveného HDP-vermikulitu.

Výsledky infračervené spektrometrie ovšem ukazují, že určité množství adsorbovaných látek ve struktuře vermikulitu zůstalo i po regeneraci, jelikož všechny

absorpční pásy, které jsou přítomny ve vzorku použitého vermikulitu, jsou přítomny i ve vzorku po regeneraci, viz obrázek 110.



Obrázek 109: Analýza obsahu fázového uhlíku (a) připraveného HDP-vermikulitu, (b) HDP-vermikulitu po adsorpci a (c) HDP-vermikulitu po regeneraci.



Obrázek 110: FTIR spektra (a) HDP-vermikulitu, (b) HDP-vermikulitu po adsorpci a (c) HDP-vermikulitu po regeneraci.

Opakovaná regenerace zahrnuje 1. adsorpci - 1. regeneraci- 2. adsorpci - 2. regeneraci a 3. adsorpci. K prokázání regenerační účinnosti byla použita metoda měření obsahu fázového uhlíku ve vzorcích vermikulitu vždy před a po adsorpci. K adsorpci byl použit vzorek HDP-vermikulitu a v následujících cyklech jeho regenerované podíly. Fenol-čpavková voda použita při tomto testu obsahovala 1995 mg.dm^{-3} rozpuštěného organického uhlíku (DOC). Výsledky analýzy jsou uvedeny v tabulce 83.

Tabulka 83: Výsledky obsahu fázového uhlíku ve vzorcích adsorbovaných a desorbovaných/regenerovaných HDP-vermikulitů.

Vzorek	C (hm.%)	Rozdíl (hm. %)
(0) původní HDP-vermikulit	11,6	-
(a) 1. adsorpce	14,0	+ 2,4 ^a
(b) 1. desorpce/regenerace	9,7	- 4,3 ^c , proti (0) -1,9 ^b
(c) 2. adsorpce	11,3	+ 1,6 ^a
(d) 2. desorpce/regenerace	8,3	- 3,0 ^c , proti (b) -1,4 ^b
(e) 3. adsorpce	9,7	+ 1,4 ^a

^a – přírůstek obsahu fázového uhlíku po adsorpci vzhledem k obsahu uhlíku připraveného HDP-vermikulitu (lze předpokládat jako přírůstek obsahu adsorbovaných látek z fenol-čpavkové vody)

^b – úbytek obsahu fázového uhlíku po regeneraci vzhledem k obsahu uhlíku před adsorpcí (lze předpokládat jako úbytek HDP-iontů)

^c – celkový úbytek obsahu uhlíku po regeneraci vzhledem k obsahu uhlíku před adsorpcí (lze předpokládat jako úbytek HDP-iontů i znečišťujících látek z fenol-čpavkové vody)

Výsledky analýzy ukazují postupný pokles obsahu uhlíku s přibývajícími cykly regenerace. Stejně tak klesá množství adsorbovaných organických látek po každém cyklu regenerace, což poukazuje na snižující sorpční účinnost vermikulitu. Snižování celkového profilu oproti HDP-vermikulitu také ukazuje postupné odstraňování HDP kationů v každém cyklu, což může mít právě za následek snižování sorpční účinnosti.

3.7.2. Termická regenerace

HDP-vermikulit byl po testech sorpčních vlastností ve fenol-čpavkové vodě vystaven zahřívání při teplotách v rozmezí 100-1000 °C. Pro sledování možnosti termické regenerace byly zvoleny teploty 100, 200, 300, 500, 800 a 1000 °C a to za atmosférických podmínek.

Nižší teploty (100 – 300 °C) byly zvoleny pro odstranění adsorbovaných látek (regeneraci) se snahou zachovat strukturní vlastnosti modifikovaného vermikulitu. Vyšší teploty (500 – 1000 °C) byly zvoleny pro eliminaci veškerých organických látek za účelem vytvořit environmentálně neškodný materiál, který by potenciálně mohl být dále využit jako druhotný produkt v dalších aplikacích, např. jako aditivum při přípravě cementu. Při tomto testu byla použita fenol-čpavková voda s obsahem DOC 1590 mg.dm⁻³.

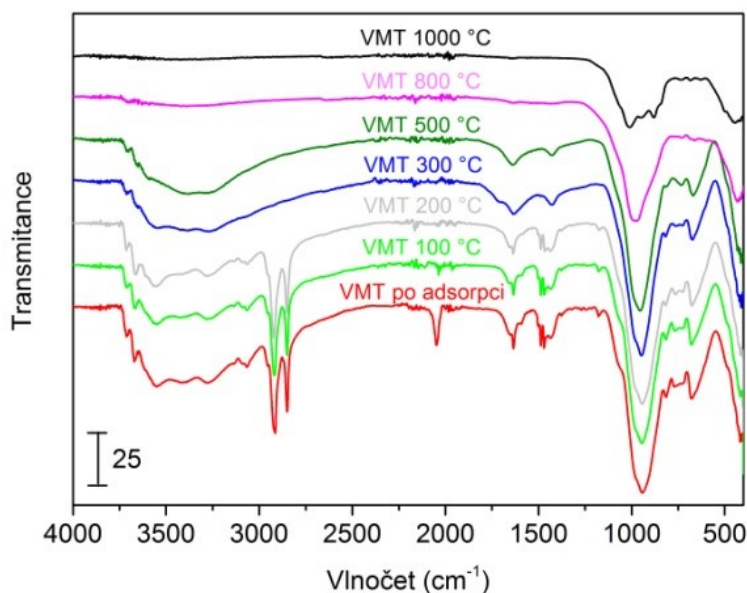
Použití teplot 1000 °C je také nutné, pokud by byl modifikovaný vermikulit po použití ukládán na skládku. Jelikož ekotoxikologické testy výluhu HDP-vermikulitu, provedené zdravotní ústavem se sídlem v Ostravě, odhalily akutní toxicitu vůči testovaným organismům (*Daphnia magna*, *Desmodesmus subspicatus* a *Sinapis alba*), je takový materiál klasifikován jako nebezpečný odpad a musí být ukládán pouze na skládky nebezpečných odpadů. Takové nakládání s použitým sorbentem však není z ekonomického hlediska ideální. Jelikož HDP-vermikulit vykazoval tyto vlastnosti již před použitím, je zaručené, že po adsorpci budou jeho inhibiční vlastnosti vůči vybraným organismům zvýrazněny [107].

Do jaké míry si modifikovaný vermikulit zachová své adsorpční vlastnosti po opakované regeneraci a v kolika cyklech, bylo otázkou dalšího studia. Vzorky vermikulitu byly vystaveny teplotám 100 a 200 °C pro odstranění adsorbovaných látek se snahou zachovat maximální obsah HDP-iontů ve struktuře vermikulitu pro následné testy sorpčních vlastností. Vzorky byly opakovaně použity k odstranění nežádoucích látek z fenol-čpavkové vody a termicky regenerovány (při 100 a 200 °C) pro určení regenerační účinnosti a sorpčních kapacit regenerovaných vzorků. Regenerace zahrnovala tři cykly adsorpce – regenerace – adsorpce – regenerace - adsorpce. Vzorek fenol-čpavkové vody obsahoval 3808 mg.dm⁻³ rozpuštěného organického uhlíku (DOC).

Termicky regenerované vzorky byly charakterizovány pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie, infračervené spektrometrie, analýzy obsahu fázového uhlíku a také byl sledován obsah DOC (rozpuštěný organický uhlík) ve fenol-čpavkové vodě před a po adsorpci.

Na obrázku 111 jsou srovnány FTIR spektra adsorbovaného a termicky regenerovaných vermikulitů. Ze spekter je viditelné, že při 300 °C regenerované vzorky neobsahují žádné hlavní pásy odpovídající přítomnosti C-H vazeb (těsně pod 3000 cm⁻¹). Nad 500°C pak dochází také ke změnám v anorganické matici vermikulitu (vibrace vazeb Si-O

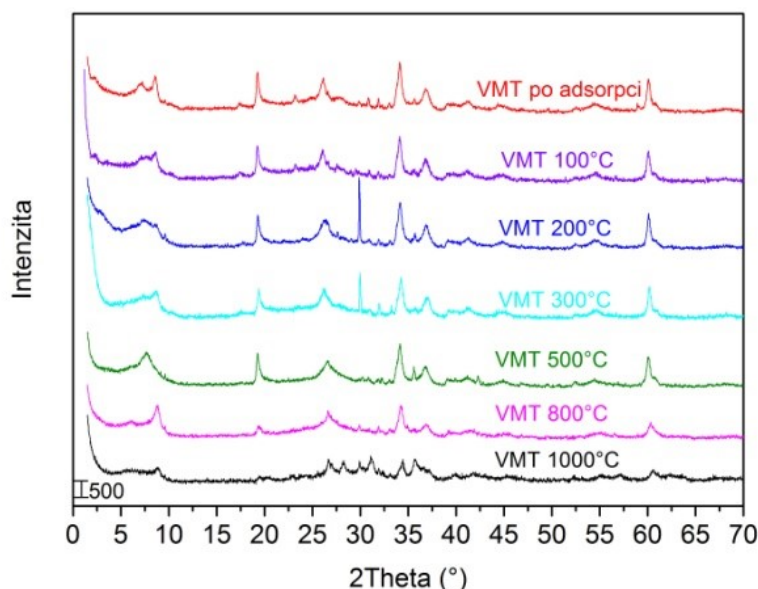
v oblasti 1000 cm^{-1}). Vibrační pásy v oblasti 2059 cm^{-1} náležící látkám adsorbovaných z fenol-čpavkové vody, byly silně redukovány již u vzorků vystavených teplotě $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vibrační pásy v oblasti 2851 a 2916 cm^{-1} odpovídající symetrickým a asymetrickým vibračním skupin $-\text{CH}_2-$ v alifatických uhlovodíkových řetězcích jsou naopak přítomny i u vzorků vystavených teplotám do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tyto pásy potvrzují zachování HDP kationu v mezivrstevné struktuře vermikulitu u takto regenerovaných vzorků a prokazují možnost regenerace sorbentu při těchto teplotách. Vibrační pásy v oblasti 1471 a 1489 cm^{-1} (deformační vibrace C-H vazeb) jsou dalším potvrzením přítomnosti kationu HDP u vzorků vystavených teplotám do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obrázek 111: FTIR spektra adsorbovaného a termicky regenerovaných vermikulitů.

Z uvedených záznamů z rentgenové difrakční analýzy (obrázek 112) je patrné, že u vzorku regenerovaného při $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ je stále přítomna difrakce, která odpovídá mezivrstevné vzdálenosti $4,11\text{ nm}$, která je přítomna i u adsorbovaného vermikulitu. To napovídá, že struktura HDP-vermikulitu je stále zachována. Ačkoli u vzorku vystaveného teplotě $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ není tato difrakce patrná, dle výsledků FTIR analýzy a také DOC fenol-čpavkové vody po adsorpci, je tento vzorek vermikulitu stále použitelný pro další testy sorpčních vlastností. Záznamy vzorků vystavených vyšším teplotám ukazují, že z adsorbovaných látek, a také z HDP kationů, byly vytvořeny nové uhlíkové fáze. U vzorků vystavených teplotám 800 a

1000 °C došlo navíc ke kolapsu struktury vermikulitu a vytvoření nových krystalických fází odpovídajících slíde a oxidům železa.



Obrázek 112: Záznam z rentgenové difrakční analýzy vzorků HDP-vermikulitu po adsorpci látek z fenol-čpavkové vody a termicky regenerovaných vzorků v rozmezí teplot (100-1000 °C).

Vermikulity vystavené různým teplotám v rozsahu 100-1000 °C byly znovu použity pro sorpci ve fenol-čpavkové vodě po dobu 24 hodin. Vzorek fenol-čpavkové vody měl obsah DOC 1590 mg.dm⁻³. Změny před a po testech sorpčních schopností vzorků HDP-vermikulitů byly sledovány pomocí stanovení DOC v kontaminované vodě, výsledky jsou uvedeny v tabulce 84. HDP-vermikulit snížil množství DOC o 370 mg.dm⁻³. Podobně se snížil obsah organických látek pouze u vzorků regenerovaných při teplotách 100 a 200 °C. Z výsledků je patrné, že vermikulit vystavený teplotě 200 °C byl při sorpčních testech více účinný než ten vystavený teplotě 100 °C. Vyplývá tedy, že při termické regeneraci při 100 °C je odstraněna pouze část adsorbovaných látek, a lze tak předpokládat, že dochází pouze k částečnému uvolnění aktivních míst v mezivrstvi sorbentu a tedy ke snížení schopnosti další adsorpce. Vzorky vystavené teplotám 300, 500, 800 a 1000 °C již nebyly schopny adsorbovat významné množství organických látek. Došlo pravděpodobně k rozkladu kationu HDP ve struktuře vermikulitu a dále pak k celkovému kolapsu struktury. Proto použití vyšších teplot pro regenerační účely není vhodné.

Tabulka 84: Výsledky obsahu DOC ve fenol-čpavkové vodě.

Vzorek	Obsah DOC po testech (mg/l)	Snížení (%)
Původní fenol-čpavková voda	1590	-
Po adsorpci vermikulitem 100 °C	1400	11,9
Po adsorpci vermikulitem 200 °C	1320	17
Po adsorpci vermikulitem 300 °C	1550	2,5
Po adsorpci vermikulitem 500 °C	1530	3,8
Po adsorpci vermikulitem 800 °C	1570	1,3
Po adsorpci vermikulitem 1000 °C	1530	3,8

V další části testu byla provedena cyklická regenerace zahrnující tři cykly adsorpce - desorpce. Na základě předchozích výsledků byly pro tento test použity teploty 100 a 200 °C. Byly sledovány obsahy DOC ve fenol-čpavkové vodě před a po adsorpci a dále obsahu uhlíku ve vzorcích použitých a regenerovaných vermikulitů pomocí analýzy obsahu fázového uhlíku. Pro tento test byl použit nový vzorek fenol-čpavkové vody s obsahem DOC 3808 mg.dm⁻³. V tabulce 85 jsou uvedeny výsledky DOC fenol-čpavkové vody z nichž vyplývá, že původní HDP-vermikulit snížil množství organických látek v testované vodě o 1643 mg.dm⁻³ což odpovídá snížení o 43 %. Tato adsorpční účinnost je výrazně vyšší než v případě předchozího testování termicky regenerovaných vzorků, což je pravděpodobně způsobeno vyšším množstvím organických látek v novém vzorku fenol-čpavkové vody. Ve výsledcích byl zjištěn také zajímavý fakt, že oproti očekávání měl vermikulit regenerovaný při teplotě 100 °C o něco lepší adsorpční účinnost, než ten regenerovaný při teplotě 200°C. Avšak tyto malé rozdíly mohou být způsobeny nejistotou dané metody měření. Z výsledků je patrné, že oba regenerované vzorky v druhém a třetím cyklu adsorpce dosáhly 90% adsorpční účinnosti původního HDP-vermikulitu.

Tabulka 85: Obsah DOC ve vzorcích fenol-čpavkové vody před a po adsorpci.

Vzorek	Obsah DOC po adsorpci, regenerace - 100 °C mg.dm ⁻³	Obsah DOC po adsorpci, regenerace - 200 °C mg.dm ⁻³
--------	---	---

Původní fenol-čpavková voda	3808	3808
Po 1. adsorpci HDP-vermikulitem	2175	2175
Po 2. adsorpci regenerovaným ver.	2256	2297
Po 3. adsorpci regenerovaným ver.	2286	2300

Z tabulky 86, v níž jsou uvedeny výsledky obsahu uhlíku ve vzorcích adsorbovaných a regenerovaných vermikulitů, je patrné, že původní obsah uhlíku HDP-vermikulitu po první adsorpci byl navýšen z 11,6 na 13 % hm. Výsledky také ukazují postupné snižování sorpční účinnosti vermikulitu. Patrné je, že desorpční účinnost je téměř dvakrát tak vyšší u vzorků vystavených teplotě 200 °C. U druhé a třetí adsorpce bylo množství adsorbovaných látek mírně nižší než u první. V případě třetí adsorpce bylo množství adsorbovaných organických látek vyšší než u druhé, nicméně tento trend pravděpodobně nebude pokračovat a s dalšími cykly by postupně došlo ke snížení adsorpční účinnosti. Tento jev zvýšení adsorpční účinnosti, může být způsoben vytvořením uhlíkaté vrstvy v mezivrstevném prostoru vermikulitu, která vznikla tepelným rozkladem adsorbovaných organických látek. Tato uhlíkatá vrstva může mít obdobné adsorpční vlastnosti jako aktivní uhlí, které se projevily zvýšením adsorpční účinnosti sorbentu.

Tabulka 86: Výsledky obsahu uhlíku ve vzorcích adsorbovaných a regenerovaných vermikulitů.

Vzorek	Obsah uhlíku ve vzorcích vystavených 100 °C (hmot. %)	Obsah uhlíku ve vzorcích vystavených 200 °C (hmot. %)
HDP-vermikulit	11,6	11,6
Vermikulit po 1. Adsorpci	24,6	24,6
Vermikulit po 1. Desorpci	21,5	18,6
Vermikulit po 2. Adsorpci	32,2	28,5
Vermikulit po 2. Desorpci	28,4	21,5
Vermikulit po 3. Adsorpci	35,6	32,3

4. ZÁVĚR

Organicky modifikované jílové minerály jsou známy pro své výborné adsorpční schopnosti. V praxi jsou pro adsorpci používány převážně minerály ze skupiny smektitů. Vermikulit je dalším jílovým minerálem, který je využíván v mnoha aplikacích, avšak pro sorpce organických látek v menší míře, přestože je již popsáno v řadě publikací, že jeho organicky modifikované formy jsou také výborným sorpčním materiálem s obdobnou účinností, jako mají modifikované smektity.

K přípravě organicky modifikovaných vermikulitů lze využít komerčně dodávané vermikulity, které jsou levnou variantou používaných sorbentů, např. aktivního uhlí. Je však potřeba vzít v úvahu, že vermikulity často obsahují mnoho příměsí, které mohou snižovat výtěžnost modifikace a následně adsorpční účinnost a rovněž, že se ve vermikulitu se mohou vyskytovat i příměsi zdraví nebezpečné, jako např. azbest.

Disertační práce je zaměřena na studium adsorpčních vlastností organicky modifikovaných vermikulitů pro vybrané organické látky a to zejména metodou dynamické sorpce. Jeden z modifikovaných vermikulitů byl použit pro sorpci organických látek ve dvou průmyslových lokalitách pro potvrzení vysoké účinnosti adsorpce i v reálných podmínkách.

Protože je potřeba rovněž řešit nakládání s použitým sorbentem, byl v rámci disertační práce navržen a testován způsob regenerace či úplné likvidace. Na základě výsledků testů akutní toxicity bylo zjištěno, že organicky modifikovaný vermikulit je toxický vůči testovaným organismům, a proto nemůže být použitý vermikulit uložen na skládce odpadů.

Předložená práce nejprve popisuje přípravu modifikovaných forem vermikulitů a jejich následnou charakterizaci pomocí rentgenové práškové difrakční analýzy, infračervené spektrometrie a analýzy obsahu fázového uhlíku. Základními typy vermikulitů použitými pro přípravu materiálů v této disertační práci byly komerčně získané vermikulity Palabora a brazilský vermikulit, dodané firmou Grena a.s. Byly připraveny sodné formy vermikulitů, které byly následně modifikovány amoniiovými surfaktanty BTMA, HDP, HDTMA, TBA a TMA v případě vermikulitu Palabora a HDTMA v případě vermikulitu brazilského. Použité kationy byly vybrány na základě rozdílné struktury, která ovlivňuje výsledné vlastnosti modifikovaných vermikulitů, HDP a HDTMA kationy tvoří tzv. organofilní organicky modifikované vermikulity, BTMA, TBA a TMA tvoří tzv. adsorpční organicky modifikované vermikulity. BTMA a HDP navíc obsahují aromatické jádro a různě dlouhé uhlovodíkové

řetězce, zatímco HDTMA, TMA a TBA obsahují různě dlouhé uhlovodíkové řetězce. HDTMA a HDP kationy byly použity pouze v množství nahrazujícím zhruba 50 % původních kationů v mezivrstvi vermikulitů, TMA, TBA a BTMA byly použity v množstvích předpokládajících 100 % výměnu kationů v mezivrstvi.

Připravené organicky modifikované vermikulity byly charakterizovány metodami práškové difrakční analýzy, infračervenou spektrometrií a analýzou fázového uhlíku a použity pro testy vsádkové sorpce vybraných organických látek a následně pro testy dynamické sorpce s využitím poloprovozního zařízení.

Pro sorpci byly vybrány látky fenol, indol, 2-methylnaftalen, fenanthren a fluoranthen, které se vyznačují tím, že mají alespoň jedno aromatické (benzenové jádro) a liší se svou rozpustností ve vodě a hodnotou koeficientu $\log K_{ow}$. Dále byly testovány látky ibuprofen a diclofenak, jako velmi používaná léčiva vyskytující se často v odpadních vodách.

Brazilský vermikulit modifikovaný kationy HDTMA byl použit k testování v reálných podmínkách pro čištění kontaminovaných podzemních vod ve dvou průmyslových lokalitách ve spolupráci s firmou GEOTest a.s.

Pro regeneraci byly studovány možnosti regenerace použitého HDP-vermikulitu pomocí organických rozpouštědel a pomocí vyšších teplot. V práci byly záměrně použity vermikulity komerčně dodávané, a to z důvodu zjištění, zdali je možné aplikovat přímo vermikulit, který obsahuje příměsi jiných minerálů.

Bylo zjištěno, že:

- modifikace vermikulitů probíhá nejlépe s HDP a HDTMA kationy, které snadno pronikají do mezivrstvi vermikulitu a dlouhými uhlíkatými řetězci způsobují jeho roztažení. Tím se mezivrstvi stává lépe přístupné pro organické molekuly a z důvodu vytvoření hydrofobní fáze ve struktuře vermikulitu se stávají velmi účinnými sorbenty zejména pro nepolární látky s vyšším koeficientem K_{ow} . V souladu s výsledky publikovanými v odborné literatuře nemusí být provedena plná výměna anorganických kationů za organické, a přesto se jedná o vysoce účinné adsorpční materiály pro organické látky.
- Kationy s krátkým uhlíkatým řetězcem nejsou snadno interkalovány do mezivrstvi zřejmě z důvodu vysokého negativního náboje na vrstvách vermikulitu, který způsobuje vyšší soudržnost vrstev. V případě TBA kationů bylo dosaženo nejnižší

kationové výměny a to zřejmě ze sterických důvodů, kdy butylové řetězce činí kation objemnější a jeho průnik do mezivrstev je za použitých podmínek ztížen na rozdíl od TMA kationů, které pronikají do mezivrstev snadněji, avšak kvůli menším rozměrům zřejmě nedochází k takovému zvýšení mezivrstevního prostoru, které by umožnilo 100% výměnu kationů. BTMA kationy pronikají do mezivrstev snáze než TBA kationy, avšak hůře než TMA kationy. Ztížený průnik kationů je patrně i zde způsoben sterickými důvody.

- V případě vsádkové sorpce bylo zjištěno, že nejlepší sorpční vlastnosti se snižovaly v pořadí HDP-vermikulit, následně HDTMA-vermikulit, TMA-vermikulit a BTMA-vermikulit. Dle studované literatury měly dosáhnout BTMA a TMA-vermikulit při adsorpci fenolu a indolu výrazně vyšší účinnosti. Jelikož skutečně dosažená kationová výměna byla u BTMA a TMA-vermikulitu přibližně poloviční než u HDP a HDTMA-vermikulitu, u téměř všech adsorbovaných látek dominovaly adsorpční účinnosti právě u HDP a HDTMA-vermikulitu. Po srovnání výsledků bylo také patrné, že se zvyšujícím se koeficientem $\log K_{OW}$ adsorbovaných látek byl vždy účinnější HDP-vermikulit oproti HDTMA-vermikulitu zřejmě z důvodu zvýšené sorpce způsobené interakcí π elektronů aromatického jádra ve struktuře kationu HDP a aromatických jader adsorbovaných látek.
- Adsorpční kapacita HDTMA-vermikulitu vůči fenolu byla srovnatelná s adsorpční účinností HDTMA-smektitu a HDTMA-bentonitu ve studované literatuře. HDP-vermikulit dosáhl přibližně poloviční adsorpční kapacity oproti HDP-smektitu.
- V případě testu sorpce HDP vermikulitu na reálné odpadní vodě v laboratorních podmínkách bylo zjištěno, že maximální adsorpční kapacita HDP-vermikulitu je 81 mg.g⁻¹ organických látek, což je v souladu s dříve zjištěnými výzkumy.
- V případě dynamické sorpce bylo prokázáno, že z důvodu zajištění dostatečného průtoku náplní musí být vermikulit smíchán s neutrálním materiálem o určité zrnitosti, který zajistí průtok média náplní. V práci byl použit písek o velikosti částic 0,8 – 1,2 mm. Poměr organicky modifikovaný vermikulit: písek byl ověřen jako dostačující 1:10.
- Bylo zjištěno, že sorpce organických látek byla ovlivněna zejména průtokem, kdy při pomalejším průtoku a tím delším kontaktu mezi sorbovanou látkou a sorbentem docházelo k účinnější adsorpci.

- Dalšími důležitými faktory ovlivňujícími průběh dynamické sorpce jsou hodnota pH prostředí, množství a zrnitost sorbentu, výška náplňového lože sorbentu, počáteční koncentrace polutantu a také teplota.
- Podobně jako u vsádkové adsorpce dosahovaly v případě dynamické sorpce nejvyšší adsorpční účinnosti HDP a HDTMA-vermikulit.
- Jako problematické při průtokovém typu adsorpce se jevílo použití vermikulitů modifikovaných kationy s krátkými uhlíkovými řetězci. Tyto modifikované formy vermikulitu si uchovávají stále hydrofilní charakter, který zapříčiňuje významný vliv protékající vody na odnos částic sorbentu.
- Směs sorbentů neměla výraznější vliv na zvýšení účinnosti adsorpce zřejmě z důvodů nedostatečné interkalace TMA a BTMA-vermikulitu, které by mohly zapříčinit vyšší účinnost adsorpce u látek polárnějšího charakteru (fenolu a indolu).
- Modifikované vermikulity prokázaly také významnou adsorpční účinnost vůči farmaceutickým látkám. Při adsorpci ibuprofenu dosahoval vyšší účinnosti HDP-vermikulit a při adsorpci diclofenaku HDTMA-vermikulit.
- Bylo prokázáno, že modifikované formy vermikulitu mohou být využity nejen v laboratorních podmínkách, ale také při sanačních pracích na reálných lokalitách.
- Při testu dynamické adsorpce organických látek z kontaminovaných podzemních vod na lokalitě PARAMO a.s. Kolín bylo zachyceno cca 526 g organických látek, což odpovídá hodnotě $6,33 \text{ g.kg}^{-1}$ sorbentu. Maximální sorpční kapacita HDTMA-vermikulitu nebyla dosažena a proto byl tento sorbent využit na další reálné lokalitě.
- Na lokalitě Synthesia a.s. Pardubice bylo odstraněno celkem 336 g MBAS, 2,672 g toluenu, 0,835 g ethylbenzenu, 1,299 g xylenu, 0,975 g 1,1,1-trichlorethenu a 1,232 g 1,1,2,2-tetrachlorethenu.
- Závěrem testů na reálných lokalitách je také srovnání sorpčních vlastností HDTMA-vermikulitu a aktivního uhlí, ze kterého vyplývá, že vermikulit modifikovaný hexadecyltrimethylamoniem je alternativním materiálem k aktivnímu uhlí se srovnatelnou popř. mírně vyšší adsorpční účinností.
- Při regeneraci za použití rozpouštědel bylo zjištěno, že nevhodnějším rozpouštědlem pro odstranění organických látek ze sorbentu byl dichloromethan.

- V případě regenerace ve třech cyklech docházelo vedle odstranění adsorbovaných organických látek také k postupnému vymývání interkalovaných kationů, čímž se s přibývajícimi cykly regenerace snižovala adsorpční účinnost sorbentu.
- Pro termickou regeneraci bylo nejvhodnější použití teplot 100 a 200 °C, při kterých nedocházelo k rozkladu interkalovaných kationů. Při použití teploty 1000 °C byl výsledný materiál environmentálně neškodný a může být využit při dalších aplikacích.
- Z výsledků cyklické regenerace ve třech cyklech vyplynulo, že vzorky regenerované při teplotách 100 a 200 °C v druhém a třetím cyklu adsorpce dosáhly 90% adsorpční účinnosti původního HDP-vermikulitu.

Z technologického hlediska bylo zjištěno, že:

- postup modifikace vermikulitu ověřený v laboratořích lze přenést s velkou mírou účinnosti do provozního měřítka. Jako jediný omezující krok se jeví zdlouhavá filtrace hydrofilního Na-vermikulitu a rovněž výběr vhodné filtrační tkaniny.
- Pro modifikaci lze využít různé typy vermikulitů z různých nalezišť. Použité vermikulity mohou obsahovat příměsi, přesto je modifikace odpovídajícími ionty snadno proveditelná a modifikovaný vermikulit má pro vybrané organické látky vysokou sorpční účinnost.

Organicky modifikované formy vermikulitu jsou výbornými sorpčními materiály pro adsorpci organických látek. Zvláště vysoké adsorpční účinnosti mají vermikulity modifikované organickými kationy s dlouhými uhlovodíkovými řetězci, které mají silně organofilní a hydrofobní vlastnosti. V práci byla prokázána jejich vysoká adsorpční účinnost vůči látkám nepolárního charakteru a také vůči některým farmaceutickým látkám. Využití těchto sorbentů má velký potenciál při uplatnění v environmentálních aplikacích, jako je čištění odpadních vod, odstranění starých ekologických zátěží a imobilizaci znečišťujících látek v životním prostředí.

5. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] V. Zámarský, M. Kudělásková, V. Slivka, Mineralogie a petrografie, Ostrava, 1998.
- [2] J. Matyášek, M. Suk, Přehled minerálů a hornin, (2007). <http://is.muni.cz/elportal/estud/pedf/js07/mineraly/materialy/mineraly/silikaty.html>.
- [3] Z. Weiss, M. Kužvart, Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití, First, Praha, 2005.
- [4] V. Vávra, Z. Losos, Fylosilikáty, (2006). http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_13_fylosil/kap_7_13_fylosil.htm#7.13.1.5.
- [5] V. Vávra, Klasifikace silikátů, (2013). http://mineraly.sci.muni.cz/nesosilikaty/silikaty_klasifikace.html.
- [6] M. Čapková, Jílové minerály ve vývoji nových materiálů, (2000). <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2000/cislo-11/jily-nejen-optoelektronice-farmacii.html>.
- [7] M. Valášková, Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály, 2nd ed., Akademické nakladatelství CERM, Brno, 2014.
- [8] S. Yariv, H. Cross, Organo-clay complexes and interactions., Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 2002.
- [9] F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Handbook of clay science, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [10] M. Valášková, G.S. Martynková, Vermiculite: Structural Properties and Examples of the Use, in: M. Valášková, G.S. Martynková (Eds.), Clay Miner. Nat. - Their Charact. Modif. Appl., InTech, Rijeka, 2012. doi:10.5772/51237.
- [11] M. Vasina, D. Placha, M. Mikeska, L. Hruzík, G.S. Martynková, Sound absorption study of raw and expanded particulate vermiculites, Appl. Phys. A-MATERIALS Sci. Process. 122 (2016). doi:10.1007/s00339-016-0527-4.
- [12] J. Jirásek, M. Sivek, P. Lázníčka, Ložiska nerostů- nerudy, (n.d.). http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/loziska_nerud.html#VERMIKULIT.
- [13] A.O. Tanner, Vermiculite production, U.S. Geol. Surv. Miner. Commod. Summ. (2017) 2. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/vermiculite/mcs-2017-vermi.pdf>.
- [14] D. Plachá, G.S. Martynková, M.H. Rummeli, Preparation of organovermiculites using HDTMA: Structure and sorptive properties using naphthalene, J. Colloid Interface Sci. 327 (2008) 341–347. doi:10.1016/j.jcis.2008.08.026.
- [15] Z. Dujková, Chemicky modifikovaná vrstevnatá plniva, Univerzita Tomáše Bati, 2006.
- [16] A. Weiss, Organic Derivatives of Clay Minerals, Zeolites, and Related Minerals, in: G. Eglinton, M.T.J. Murphy (Eds.), Org. Geochemistry Methods Results, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1969: pp. 737–781. doi:10.1007/978-3-642-87734-6_38.
- [17] M.M. Mortland, Clay-Organic Complexes and Interactions, in: N.C. Brady (Ed.), Academic Press, 1970: pp. 75–117. doi:[https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60266-](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60266-)

- [18] B.K.G. Theng, *The Chemistry of Clay-Organic Reactions.*, Adam Hilger Ltd., Rank Precision Industries., 29 King Street, London, WC2E 8JH, UK, 1974.
- [19] G. Lagaly, Clay-organic interactions, *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.* 311 (1984) 315 LP-332.
<http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/311/1517/315.abstract>.
- [20] D. Placha, G. Simha Martynkova, M.H. Ruemmeli, Variations in the Sorptive Properties of Organovermiculites Modified with Hexadecyltrimethylammonium and Hexadecylpyridinium Cations, in: Postava, K and Lafdi, K and Rummeli, MH (Ed.), *J. Sci. Conf. PROCEEDINGS, VOL 2 , NO 1, AMER SCIENTIFIC PUBLISHERS, 25650 N LEWIS WY, STEVENSON RANCH, CA 91381-1439 USA, 2010: pp. 36–41. doi:10.1166/jcp.2010.1006*.
- [21] D. Plachá, K. Rosenbergová, J. Slabotínský, K.M. Kutláková, S. Študentová, G.S. Martynková, Modified clay minerals efficiency against chemical and biological warfare agents for civil human protection, *J. Hazard. Mater.* 271 (2014) 65–72. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.01.059.
- [22] M.A. Osman, Organo-vermiculites: synthesis{,} structure and properties. Platelike nanoparticles with high aspect ratio, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 3007–3013. doi:10.1039/B606036F.
- [23] L. Groisman, C. Rav-Acha, Z. Gerstl, U. Mingelgrin, Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays, *Appl. Clay Sci.* 24 (2004) 159–166. doi:10.1016/j.clay.2003.02.001.
- [24] C.L. R., C.L. D., *Bioremediation: Principles and Applications*, Cambridge University Press, 1996. doi:10.1017/CBO9780511608414.
- [25] G. Alther, Using organoclays to enhance carbon filtration, *Waste Manag.* 22 (2002) 507–513. doi:[https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00045-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00045-9).
- [26] W. Jaynes, S. A. Boyd, Clay Mineral Type and Organic Compound Sorption by Hexadecyltrimethylammonium-Exchanged Clays, *Soil Sci. Soc. Am. J. - SSSAJ.* 55 (1991).
- [27] W. Jaynes, S. A. Boyd, Hydrophobicity of Siloxane Surfaces in Smectites as Reveled by Aromatic Hydrocarbon Adsorption From Water, *LPI Contrib.* 39 (1991).
- [28] G. Sheng, S. Xu, S.A. Boyd, Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays, *Water Res.* 30 (1996) 1483–1489. doi:[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00303-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00303-7).
- [29] S.K. Dentel, A.I. Jamrah, D.L. Sparks, Sorption and cosorption of 1,2,4-trichlorobenzene and tannic acid by organo-clays, *Water Res.* 32 (1998) 3689–3697. doi:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00148-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00148-1).
- [30] Y.-H. Su, Y.-G. Zhu, Transport mechanisms for the uptake of organic compounds by rice (*Oryza sativa*) roots, *Environ. Pollut.* 148 (2007) 94–100. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.11.004>.
- [31] V.A. Oyanedel-Craver, M. Fuller, J.A. Smith, Simultaneous sorption of benzene and heavy metals onto two organoclays, *J. Colloid Interface Sci.* 309 (2007) 485–492.

doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.10.001>.

- [32] S.Y. Lee, S.J. Kim, S.Y. Chung, C.H. Jeong, Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays, *Chemosphere*. 55 (2004) 781–785. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.007>.
- [33] N. N. Dutta, S. Borthakur, G. Patil, Phase Transfer Catalyzed Extraction of Phenolic Substances from Aqueous Alkaline Stream, *Sep. Sci. Technol.* 27 (1992) 1435–1448.
- [34] G. Rytwo, Y. Gonen, Very fast sorbent for organic dyes and pollutants, *Colloid Polym. Sci.* 284 (2006) 817–820. doi:10.1007/s00396-006-1467-x.
- [35] F.A. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, O. Hayajneh, Adsorption of phenol by bentonite, *Environ. Pollut.* 107 (2000) 391–398. doi:[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00173-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00173-6).
- [36] S.H. Lin, M.J. Cheng, Adsorption of phenol and m-chlorophenol on organobentonites and repeated thermal regeneration, *Waste Manag.* 22 (2002) 595–603. doi:10.1016/S0956-053X(01)00029-0.
- [37] M.A.M. Lawrence, R.K. Kukkadapu, S.A. Boyd, Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium- and tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 13–20. doi:[https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00009-X).
- [38] J. M. Brixie, S. A. Boyd, Treatment of Contaminated Soils with Organoclays to Reduce Leachable Pentachlorophenol, *J. Environ. Qual. - J Env. QUAL.* 23 (1994).
- [39] M.J. Carrizosa, M.C. Hermosin, W.C. Koskinen, J. Cornejo, Use of organosmectites to reduce leaching losses of acidic herbicides, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67 (2003) 511–517. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0037334461&partnerID=40&md5=f63360e8f4504590858d163cbb20caca>.
- [40] S. Snyder, P. Westerhoff, Y. Yoon, D. L. Sedlak, Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Endocrine Disruptors in Water: Implications for the Water Industry, *Environ. Eng. Sci. Vol.* 20 (2003).
- [41] B. Pan, P. Ning, B. Xing, Part V---sorption of pharmaceuticals and personal care products, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16 (2009) 106–116. doi:10.1007/s11356-008-0052-x.
- [42] T. Polubesova, D. Zadaka, L. Groisman, S. Nir, Water remediation by micelle–clay system: Case study for tetracycline and sulfonamide antibiotics, *Water Res.* 40 (2006) 2369–2374. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.008>.
- [43] P. Pitter, *Hydrochemie*, 4th ed., VŠCHT, Praha, 2009.
- [44] L. Bartovská, M. Šišková, Co je co v povrchové a koloidní chemii- výkladový slovník, VŠCHT Praha. (2005). http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/.
- [45] F. Tuček, J. Chudoba, Z. Koníček, Základní procesy a výpočty v technologii vody: určeno také pro vysokošk. studenty oborů technologie vody a zdravot. inženýrství, SNTL, 1977. <https://books.google.cz/books?id=0k7ZOQAACAAJ>.
- [46] R. Hirlekar, M. Yamagar, H. Garse, M. Vij, Carbon Nanotubes And Its Applications: A Review, *Asian J. Pharm. Clin. Res. Issue.* 2 (2AD).
- [47] P.W. Atkins, L. Bartovská, J. De Paula, *Fyzikální chemie*, Vyd. 1., Vysoká škola

chemicko-technologická v Praze, Praha, 2013.

- [48] J. Malý, P. Hlavínek, Čištění průmyslových odpadních vod, NOEL 2000, Brno, 1996.
- [49] J. Malý, J. Malá, Chemie a technologie vody, 2., , ARDEC, Brno, n.d.
- [50] M. Tabatabai, D.L. Sparks, S. Goldberg, Equations and Models Describing Adsorption Processes in Soils, (2005).
- [51] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, Chem. Eng. J. 156 (2010) 2–10. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- [52] F. Yu, J. Ma, Y. Wu, Adsorption of toluene, ethylbenzene and m-xylene on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions, J. Hazard. Mater. 192 (2011) 1370–1379. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.048>.
- [53] M. Blinková, Dynamická sorpce kovů z vodných roztoků pomocí nízkonákladových biosorbentů, (2015). <http://hdl.handle.net/10084/108461>.
- [54] R. Slavík, Adsorpce tatrazinu z vodných roztoků, Návod k Lab. Měření. (2011) 15. <http://vypocty.remediace.cz/studmat/201324112336/Adsorpce.pdf>.
- [55] M. Bendová, Kontinuální biosorpce síranů v náplňových kolonách pomocí chemicky aktivované pomerančové kůry, (2015). <http://hdl.handle.net/10084/107977>.
- [56] L. Adámková, Adsorpční studie odstranění chromu s oxidačním číslem VI z vodného prostředí v náplňových kolonách pomocí aktivovaných pecek z broskví, (2015). <http://hdl.handle.net/10084/107994>.
- [57] T. Pivokonský, Úprava podzemních a povrchových vod, Ústav pro Životní Prostředí, Přírodovědecká Fak. UK. (2011).
- [58] H.D.S.S. Karunarathne, B.M.W.P.K. Amarasinghe, Fixed Bed Adsorption Column Studies for the Removal of Aqueous Phenol from Activated Carbon Prepared from Sugarcane Bagasse, Energy Procedia. 34 (2013) 83–90. doi:<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.736>.
- [59] R. Han, Y. Wang, X. Zhao, Y. Wang, F. Xie, J. Cheng, M. Tang, Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves, Desalination. 245 (2009) 284–297. doi:<https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.07.013>.
- [60] C.M. Futralan, C.-C. Kan, M.L. Dalida, C. Pascua, M.-W. Wan, Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite, Carbohydr. Polym. 83 (2011) 697–704. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.043>.
- [61] K.H. Chu, Improved fixed bed models for metal biosorption, Chem. Eng. J. 97 (2004) 233–239. doi:[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00214-6](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00214-6).
- [62] R.-L. Tseng, F.-C. Wu, Analyzing concurrent multi-stage adsorption process of activated carbon with a favorable parameter of Langmuir equation, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 40 (2009) 197–204.
- [63] Z. Aksu, Ş.Ş. Çağatay, F. Gönen, Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: Determination of column capacity, J. Hazard. Mater. 143 (2007) 362–371. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.039>.

- [64] M.A. Acheampong, K. Pakshirajan, A.P. Annachhatre, P.N.L. Lens, Removal of Cu(II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 841–848. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.10.029>.
- [65] J.-L. Gong, Y.-L. Zhang, Y. Jiang, G.-M. Zeng, Z.-H. Cui, K. Liu, C.-H. Deng, Q.-Y. Niu, J.-H. Deng, S.-Y. Huan, Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column, *Appl. Surf. Sci.* 330 (2015) 148–157. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.068>.
- [66] B. Ramavandi, S. Farjadfard, M. Ardjmand, Mitigation of orange II dye from simulated and actual wastewater using bimetallic chitosan particles: Continuous flow fixed-bed reactor, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 1776–1784. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.023>.
- [67] S.H. Hasan, P. Srivastava, M. Talat, Biosorption of lead using immobilized *Aeromonas hydrophila* biomass in up flow column system: Factorial design for process optimization, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 312–322. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.034>.
- [68] G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic, *Carbohydr. Polym.* 84 (2011) 231–238. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.028>.
- [69] S.H. Hasan, P. Srivastava, Batch and continuous biosorption of Cu²⁺ by immobilized biomass of *Arthrobacter* sp., *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 3313–3321. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.05.005>.
- [70] M. Bouraada, M. Lafjah, M.S. Ouali, L.C. de Menorval, Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate- and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 911–918. doi:[10.1016/j.jhazmat.2007.09.076](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.076).
- [71] R. Zhu, J. Zhu, F. Ge, P. Yuan, Regeneration of spent organoclays after the sorption of organic pollutants: A review, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 3212–3216. doi:[10.1016/j.jenvman.2009.06.015](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.06.015).
- [72] L.Y. Yang, Z. Zhou, L. Xiao, X.R. Wang, Chemical and biological regeneration of HDTMA-modified montmorillonite after sorption with phenol, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 5057–5061. doi:[10.1021/es0342493](https://doi.org/10.1021/es0342493).
- [73] M. Borisover, N. Bukhanovsky, I. Lapides, S. Yariv, The potential of thermally treated organobentonites to adsorb organic compounds from water, *Appl. Clay Sci.* 67–68 (2012) 151–157. doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.005>.
- [74] M. Borisover, N. Bukhanovsky, I. Lapides, S. Yariv, Thermal treatment of organoclays: Effect on the aqueous sorption of nitrobenzene on n-hexadecyltrimethyl ammonium montmorillonite, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5539–5544. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.133>.
- [75] M. Valaskova, STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF CORDIERITES BASED ON COMMERCIAL VERMICULITES IN RELATION TO THE NATURAL AND SYNTHETIC CORDIERITES, *CERAMICS-SILIKATY.* 60 (2016) 308–316. doi:[10.13168/cs.2016.0046](https://doi.org/10.13168/cs.2016.0046).
- [76] S. Holešová, J. Štembírek, L. Bartošová, G. Pražanová, M. Valášková, M. Samlíková,

- E. Pazdziora, Antibacterial efficiency of vermiculite/chlorhexidine nanocomposites and results of the in vivo test of harmlessness of vermiculite, *Mater. Sci. Eng. C.* 42 (2014) 466–473. doi:10.1016/j.msec.2014.05.054.
- [77] G. Simha Martynková, M. Valášková, P. Čapková, V. Matějka, Structural ordering of organovermiculite: Experiments and modeling, *J. Colloid Interface Sci.* 313 (2007) 281–287. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.04.007.
- [78] M. Samlíková, S. Holešová, M. Hundáková, E. Pazdziora, L. Jankovič, M. Valášková, Preparation of antibacterial chlorhexidine/vermiculite and release study, *Int. J. Miner. Process.* 159 (2017) 1–6. doi:https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.12.002.
- [79] M. Valášková, M. Mikeska, S. Študentová, G.S. Martýnková, Cordierite/steatite ceramics sintered from talc, kaolin and vermiculites in comparison with organovermiculites, *Mater. Today Proc.* Accepted (2018).
- [80] F. Ding, M. Gao, J. Wang, T. Shen, W. Zang, Tuning wettability by controlling the layer charge and structure of organo-vermiculites, *J. Ind. Eng. Chem.* 57 (2018) 304–312. doi:https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.037.
- [81] M. Valášková, J. Kupková, G.S. Martynková, J. Seidlerová, V. Tomášek, M. Ritz, K. Kočí, V. Klemm, D. Rafaja, Comparable study of vermiculites from four commercial deposits prepared with fixed ceria nanoparticles, *Appl. Clay Sci.* 151 (2018) 164–174. doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.006.
- [82] X. Su, L. Ma, J. Wei, R. Zhu, Structure and thermal stability of organo-vermiculite, *Appl. Clay Sci.* 132–133 (2016) 261–266. doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.06.011.
- [83] M. Hundáková, J. Tokarský, M. Valášková, P. Slobodian, E. Pazdziora, D. Kimmer, Structure and antibacterial properties of polyethylene/organo-vermiculite composites, *Solid State Sci.* 48 (2015) 197–204. doi:https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.08.011.
- [84] D. Plachá, G.S. Martynková, A. Bachmatiuk, P. Peikertová, J. Seidlerová, M.H. Rummeli, The influence of pH on organovermiculite structure stability, 2014. doi:10.1016/j.clay.2014.03.008.
- [85] D. Plachá, M. Mikeska, G.S. Martýnková, Prototyp organicky modifikovaného vermikulitu, (n.d.).
- [86] D. Plachá, M. Mikeska, G.S. Martýnková, Filtr pro odstranění anorganických i organických látek z kontaminovaných vod, (n.d.).
- [87] V. Dvořák, Dekontaminace znečištěné podzemní vody prostřednictvím modifikovaného vermikulitu- vyhodnocení výsledků pilotní zkoušky, Brno, GEOTest a.s., 2014.
- [88] V. Dvořák, A. Polenková, Dekontaminace podzemní vody prostřednictvím organicky modifikovaného vermikulitu. Poloprovozní a laboratorní testy., Brno, GEOTest a.s., 2015.
- [89] R. Neumann, G.E.L. Costa, J.C. Gaspar, M. Palmieri, S.E. e Silva, The mineral phase quantification of vermiculite and interstratified clay minerals-containing ores by X-ray diffraction and Rietveld method after K cation exchange, *Miner. Eng.* 24 (2011) 1323–1334. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.05.017.

- [90] E. Padilla-Ortega, R. Leyva-Ramos, J. Mendoza-Barron, Role of electrostatic interactions in the adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto vermiculite, *Appl. Clay Sci.* 88–89 (2014) 10–17. doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.012>.
- [91] C. Marcos, Y.C. Arango, I. Rodriguez, X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites, *Appl. Clay Sci.* 42 (2009) 368–378. doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.004>.
- [92] B.A. Sakharov, E. Dubinska, P. Bylina, G. Kapron, Unusual X-ray characteristics of vermiculite from Wiry, Lower Silesia, Poland, *Clays Clay Miner.* 49 (2001) 197–203. doi:10.1346/CCMN.2001.0490302.
- [93] H.F. Muiambo, W.W. Focke, M. Atanasova, I. van der Westhuizen, L.R. Tiedt, Thermal properties of sodium-exchanged palabora vermiculite, *Appl. Clay Sci.* 50 (2010) 51–57. doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.06.023>.
- [94] Olaosebikan Folorunso, Microwave processing of vermiculite, University of Nottingham, 2015. <http://eprints.nottingham.ac.uk/28802/>.
- [95] G. F. Walker, Water Layers in Vermiculite, *Nature.* 163 (1949) 726–727.
- [96] L. Zhu, X. Ruan, B. Chen, R. Zhu, Efficient removal and mechanisms of water soluble aromatic contaminants by a reduced-charge bentonite modified with benzyltrimethylammonium cation, *Chemosphere.* 70 (2008) 1987–1994. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.09.042>.
- [97] M. Majdan, M. Bujacka, E. Sabah, A. Gładysz-Płaska, S. Pikus, D. Sternik, Z. Komosa, A. Padewski, Unexpected difference in phenol sorption on PTMA- and BTMA-bentonite, *J. Environ. Manage.* 91 (2009) 195–205. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.005>.
- [98] V.C. Farmer, ed., *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1974. <http://geoscienceworld.org/content/9780903056533/9780903056533>.
- [99] M. Ritz, J. Zdráková, M. Valášková, Vibrational spectroscopy of acid treated vermiculites, *Vib. Spectrosc.* 70 (2014) 63–69. doi:<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2013.11.007>.
- [100] I. Ramakanth, N. Ramesh, A. Patnaik, Fibrous gels of cetylpyridinium chloride in binary solvent mixtures: structural characteristics and phase behaviour, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 17842–17847. doi:10.1039/c2jm32123h.
- [101] J.X. Zhu, H.P. He, J.G. Guo, D. Yang, X.D. Xie, Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA(+) pillared montmorillonites, *CHINESE Sci. Bull.* 48 (2003) 368–372. doi:10.1360/03tb9078.
- [102] M. Hosseinpour, S.J. Ahmadi, A. Charkhi, S.A. Allahyari, A rapid production of pure TMA–montmorillonite nanoclay in supercritical water: Study on powder crystallinity and adsorption capacity, *J. Supercrit. Fluids.* 95 (2014) 236–242. doi:<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.08.018>.
- [103] M. Ahmaruzzaman, Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 143 (2008) 48–67. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002>.

- [104] Z. Rawajfih, N. Nsour, Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 39–49. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.063>.
- [105] D. Bégué, C. Addicott, R. Burgard, P. Bednarek, E. Guille, I. Baraille, C. Wentrup, Nitrile Ylides: Allenic and Propargylic Structures from Pyrazinylnitrenes. Experimental and Theoretical Characterization, *J. Org. Chem.* 79 (2014).
- [106] E. Vyvialová, Sorpce ibuprofenu a diclofenaku na organicky modifikované vermikulity, (2017). <http://hdl.handle.net/10084/119899>.
- [107] M. Mikeska, A. Bureček, O. Dutko, P. Peikertová, J. Kupková, L. Hružík, D. Plachá, Organovermiculite as Regenerable Nanostructured Adsorbent for Treatment of Heavily Polluted Waste Water from Coke Industry, *J. Nanosci. Nanotechnol.* Accepted (2018).

6. SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obrázek 1:** Vrstevní struktura vznikla uspořádáním tetraedrů ve vrstvách - $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{n-}$.
- Obrázek 2:** Krystalografická struktura vermikulitu [10].
- Obrázek 3:** Průniková křivka vyjadřující závislost koncentrace absorbátu v odtoku z kolony na čase [57].
- Obrázek 5:** Schéma aparatury pro dynamickou adsorpci.
- Obrázek 6:** Záznam z rentgenové práškové difrakční analýzy: (a) přírodní vermikulit, (b) Na-vermikulit.
- Obrázek 7:** Záznam z rentgenové práškové difrakční analýzy: (a) přírodní vermikulit, (b) BTMA-vermikulit (1xCEC), (c) BTMA-vermikulit (10xCEC).
- Obrázek 8:** Struktury a velikosti vybraných kationů [96].
- Obrázek 9:** FTIR spektra přírodního vermikulitu (a), modifikovaného vermikulity ionty BTMA (b).
- Obrázek 10:** Analýza obsahu fázového uhlíku, (a) přírodního vermikulitu, (b) BTMA-vermikulitu (1xCEC), (c) BTMA-vermikulitu (10xCEC).
- Obrázek 11:** Záznam z rentgenové práškové difrakční analýzy, (a) přírodního vermikulitu, (b) HDP-vermikulitu.
- Obrázek 12:** Uložení v dvojvrstvě parafrinového typu v mezivrstvi vermikulitu [101].
- Obrázek 13:** FTIR spektra (a) přírodního vermikulitu, (b) HDP-vermikulitu.
- Obrázek 14:** Analýza obsahu fázového uhlíku, (a)- přírodního vermikulitu, (b)- HDP-vermikulitu.
- Obrázek 15:** Záznam z rentgenové práškové difrakční analýzy, (a) přírodního vermikulitu, (b) HDTMA-vermikulitu.
- Obrázek 16:** FTIR spektra, (a) přírodního vermikulitu, (b) HDTMA-vermikulitu.
- Obrázek 17:** Analýza obsahu fázového uhlíku, (a)- přírodního vermikulitu, (b)- HDTMA-vermikulitu.
- Obrázek 18:** Záznam z rentgenové práškové difrakční analýzy, (a) přírodního vermikulitu, (b) TBA-vermikulitu (1xCEC), (c) TBA-vermikulitu (10xCEC).
- Obrázek 19:** FTIR spektra, (a) přírodního vermikulitu, (b) TBA-vermikulitu.
- Obrázek 20:** Analýzy obsahu fázového uhlíku (a) přírodního vermikulitu, (b) TBA-vermikulitu (1xCEC) a (c) TBA-vermikulitu (10xCEC).

- Obrázek 21:** Záznam z rentgenové práškové difrakční analýzy, (a) přírodního vermikulitu, (b) TMA-vermikulitu (1xCEC), (c) TMA-vermikulitu (10xCEC).
- Obrázek 22:** FTIR spektra (a) přírodního vermikulitu, (b) TMA-vermikulitu.
- Obrázek 23:** Analýza obsahu fázového uhlíku, (a) přírodního vermikulitu, (b) TMA-vermikulitu.
- Obrázek 24:** Záznam z rentgenové práškové difrakční analýzy: (a) přírodní vermikulit, (b) Na-vermikulit.
- Obrázek 25:** Záznam z rentgenové práškové difrakční analýzy, (a) přírodního vermikulitu, (b) HDTMA-vermikulitu.
- Obrázek 26:** FTIR spektra, (a) přírodního vermikulitu, (b) HDTMA-vermikulitu.
- Obrázek 27:** Analýza obsahu fázového uhlíku, (a) přírodního vermikulitu, (b) HDTMA-vermikulitu.
- Obrázek 28:** Langmuirovy izotermy fenolu modifikovaných forem vermikulitů, červená: HDP-vermikulit, modrá: HDTMA-vermikulit, černá: TMA-vermikulit fialová: BTMA vermikulit.
- Obrázek 29:** Langmuirovy izotermy indolu modifikovaných forem vermikulitů, červená: HDP-vermikulit, modrá: HDTMA-vermikulit, černá: TMA-vermikulit fialová: BTMA vermikulit.
- Obrázek 30:** Modely lineárních izoterem pro adsorpci 2-methylnaftalenu na modifikované vermikulity, červená: HDP-vermikulit, modrá: HDTMA-vermikulit, černá: TMA-vermikulit fialová: BTMA vermikulit.
- Obrázek 31:** Modely lineárních izoterem pro adsorpci fenanthrenu na modifikované vermikulity, červená: HDP-vermikulit, modrá: HDTMA-vermikulit, černá: TMA-vermikulit fialová: BTMA vermikulit.
- Obrázek 32:** Modely lineárních izoterem pro adsorpci fluoranthenu na modifikované vermikulity, červená: HDP-vermikulit, modrá: HDTMA-vermikulit, černá: TMA-vermikulit fialová: BTMA vermikulit.
- Obrázek 33:** Srovnání znečištěné odpadní vody před a po vsádkové sorpci se sorbentem před a po použití (a) fenol-čpavková voda před použitím, (b) fenol-čpavková voda po vsádkové sorpci, (c) HDP-vermikulit před (vlevo) a po použití (vpravo).

- Obrázek 34:** Analýza obsahu fázového uhlíku (a) modifikovaného vermikulitu, (b) vermikulitu po adsorpci.
- Obrázek 35:** FTIR spektra (a) modifikovaného vermikulitu, (b) vermikulitu po adsorpci.
- Obrázek 36:** Záznam tlaku při testu č. 4.
- Obrázek 37:** Záznam průtoku při testu č. 4.
- Obrázek 38:** Průniková křivka fenolu (test č. 4).
- Obrázek 39:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 4), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 40:** Průniková křivka indolu (test č. 4).
- Obrázek 41:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 4), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 42:** Průniková křivka 2-methylnaftalenu (test č. 4).
- Obrázek 43:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu (test č. 4), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 44:** Průniková křivka fenanthrenu (test č. 4).
- Obrázek 45:** Průniková křivka fluoranthenu (test č. 4).
- Obrázek 46:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 4), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 47:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 4), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 48:** Záznam tlaku při testu č. 5.
- Obrázek 49:** Záznam průtoku při testu č. 5.
- Obrázek 50:** Průniková křivka fenolu (test č. 5).
- Obrázek 51:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 5), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 52:** Průniková křivka indolu (test č. 5).
- Obrázek 53:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 5), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 54:** Průniková křivka 2-methylnaftalenu (test č. 5).
- Obrázek 55:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 5), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

- Obrázek 56:** Průniková křivka fenanthrenu (test č. 5).
- Obrázek 57:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 5), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 58:** Průniková křivka fluoranthenu (test č. 5).
- Obrázek 59:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 5), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 60:** Průniková křivka fenolu (test č. 6).
- Obrázek 61:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 6), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 62:** Průniková křivka indolu (test č. 6).
- Obrázek 63:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci indol (test č. 6), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 64:** Průniková křivka 2-methylnaftalenu (test č. 6).
- Obrázek 65:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu (test č. 6), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 66:** Průniková křivka fenanthrenu (test č. 6).
- Obrázek 67:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 6), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 68:** Průniková křivka fluoranthenu (test č. 6).
- Obrázek 69:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 6), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 70:** Záznam tlaku při testu č. 7.
- Obrázek 71:** Záznam průtoku při testu č. 7.
- Obrázek 72:** Průniková křivka fenolu (test č. 7).
- Obrázek 73:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 7), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 74:** Průniková křivka indolu (test č. 7).

- Obrázek 75:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 7), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 76:** Průniková křivka 2-methylnaftalenu (test č. 7).
- Obrázek 77:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu (test č. 7), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 78:** Průniková křivka fenanthrenu (test č. 7).
- Obrázek 79:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 7), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 80:** Průniková křivka fluoranthenu (test č. 7).
- Obrázek 81:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 7), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 82:** Záznam tlaku při testu č. 8.
- Obrázek 83:** Záznam průtoku při testu č. 8.
- Obrázek 84:** Průniková křivka fenolu (test č. 8).
- Obrázek 85:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 8), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 86:** Průniková křivka indolu (test č. 8).
- Obrázek 87:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 8), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 88:** Průniková křivka 2-methylnaftalenu (test č. 8).
- Obrázek 89:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu (test č. 8), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 90:** Průniková křivka fenanthrenu (test č. 8).
- Obrázek 91:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 8), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 92:** Průniková křivka fluoranthenu (test č. 8).
- Obrázek 93:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 8), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.

- Obrázek 94:** Průniková křivka ibuprofenu (test č. 9).
- Obrázek 95:** Průniková křivka diclofenaku (test č. 9).
- Obrázek 96:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci ibuprofenu (test č. 9), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 97:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci diclofenaku (test č. 9), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 98:** Průniková křivka ibuprofenu (test č. 10).
- Obrázek 99:** Průniková křivka diclofenaku (test č. 10).
- Obrázek 100:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci ibuprofenu (test č. 10), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 101:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci diclofenaku (test č. 10), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 102:** Záznam tlaku při testu č. 11.
- Obrázek 103:** Záznam průtoku při testu č. 11.
- Obrázek 104:** Průniková křivka ibuprofenu (test č. 11).
- Obrázek 105:** Průniková křivka diclofenaku (test č. 11).
- Obrázek 106:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci ibuprofenu (test č. 11), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 107:** Průnikové křivky použitých modelů při adsorpci diclofenaku (test č. 11), červený- Thomasův, modrý- Yoon a Nelsonův a fialový- BDST.
- Obrázek 108:** Směsi použitého vermikulitu a různých rozpouštědel (zleva: hexan, aceton a dichlormethan).
- Obrázek 109:** Analýza obsahu fázového uhlíku (a) připraveného HDP-vermikulitu, (b) HDP-vermikulitu po adsorpci a (c) HDP-vermikulitu po regeneraci.
- Obrázek 110:** FTIR spektra (a) HDP-vermikulitu, (b) HDP-vermikulitu po adsorpci a (c) HDP-vermikulitu po regeneraci.
- Obrázek 111:** FTIR spektra adsorbovaného a termicky regenerovaných vermikulitů.

Obrázek 112: Záznam z rentgenové difrakční analýzy vzorků po adsorpci látek z fenol-
čpavkové vody a termicky regenerovaných vzorků HDP-vermikulitu
v rozmezí teplot (100-1000 °C).

7. SEZNAM TABULEK

Tabulka 1:	Rozdělení fylosilikátů [5].
Tabulka 2:	Výsledky sorpcí fenolových látek dle studie S.H. Lin a M.J. Cheng [36].
Tabulka 3:	Chemikálie použité pro přípravu organicky modifikovaného vermikulitu.
Tabulka 4:	Chemikálie použité při adsorpci.
Tabulka 5:	Chemikálie použité při extrakci z vodného roztoku.
Tabulka 6:	Chemikálie použité při extrakci z pevné fáze.
Tabulka 7:	Charakterizace fenol-čpavkové vody.
Tabulka 8:	Charakterizace kontaminované podzemní vody na lokalitě PARAMO a.s. Kolín.
Tabulka 9:	Charakterizace kontaminované podzemní vody na lokalitě Synthesia a.s. Pardubice.
Tabulka 10:	Seznam použitých amoniových kationů.
Tabulka 11:	Vypočtené navážky použitých amoniových surfaktantu pro přípravu 100 g modifikovaného vermikulitu.
Tabulka 12:	Seznam zkratk výsledných modifikovaných forem vermikulitu.
Tabulka 13:	Vypočtené navážka použitého hexadecyltrimethylamonium chloridu pro přípravu 140 Kg modifikovaného vermikulitu.
Tabulka 14:	Hodnoty koeficientů log K _{ow} vybraných látek.
Tabulka 15:	Hodnoty parametrů použité při vsádkové adsorpci fenolu na BTMA-vermikulit.
Tabulka 16:	Hodnoty parametrů použité při vsádkové adsorpci fenolu na HDP-vermikulit.
Tabulka 17:	Hodnoty parametrů použité při vsádkové adsorpci fenolu na HDTMA-vermikulit.
Tabulka 18:	Hodnoty parametrů použité při vsádkové adsorpci fenolu na TMA-vermikulit.
Tabulka 19:	Chemikálie použité při testu č. 1.
Tabulka 20:	Chemikálie použité při testu č. 2.
Tabulka 21:	Chemikálie použité při testu č. 3.
Tabulka 22:	Chemikálie použité při testu č. 4.
Tabulka 23:	Chemikálie použité při testu č. 5.

Tabulka 24:	Chemikálie použité při testu č. 6.
Tabulka 25:	Chemikálie použité při testu č. 7.
Tabulka 26:	Chemikálie použité při testu č. 8.
Tabulka 27:	Chemikálie použité při testu č. 9.
Tabulka 28:	Chemikálie použité při testu č. 10.
Tabulka 29:	Chemikálie použité při testu č. 11.
Tabulka 30:	Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenolu.
Tabulka 31:	Maximální sorpční kapacity modifikovaných forem vermikulitů při adsorpci fenolu.
Tabulka 32:	Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci indolu.
Tabulka 33:	Maximální sorpční kapacity modifikovaných forem vermikulitů při adsorpci indolu.
Tabulka 34:	Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu.
Tabulka 35:	Parametry sklonu lineárních izoterem při adsorpci 2-methylnaftalenu.
Tabulka 36:	Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenanthrenu.
Tabulka 37:	Parametry sklonu lineárních izoterem při adsorpci fenanthrenu.
Tabulka 38:	Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fluoranthenu.
Tabulka 39:	Parametry sklonu lineárních izoterem při adsorpci fluoranthenu.
Tabulka 40:	Hodnocení jednotlivých sorbentů na základě jejich adsorpčních účinností při adsorpci vybraných látek.
Tabulka 41:	Množství vybraných látek adsorbované na 1 kg křemičitého písku (test č. 3).
Tabulka 42:	Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 4).
Tabulka 43:	Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 4).
Tabulka 44:	Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu (test č. 4).
Tabulka 45:	Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 4).
Tabulka 46:	Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 4).
Tabulka 47:	Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 5).
Tabulka 48:	Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 5).
Tabulka 49:	Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu (test č. 5).

- Tabulka 50:** Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 5).
- Tabulka 51:** Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 5).
- Tabulka 52:** Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 6).
- Tabulka 53:** Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 6).
- Tabulka 54:** Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu (test č. 6).
- Tabulka 55:** Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 6).
- Tabulka 56:** Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 6).
- Tabulka 57:** Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 7).
- Tabulka 58:** Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 7).
- Tabulka 59:** Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu (test č. 7).
- Tabulka 60:** Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 7).
- Tabulka 61:** Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 7).
- Tabulka 62:** Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenolu (test č. 8).
- Tabulka 63:** Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci indolu (test č. 8).
- Tabulka 64:** Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci 2-methylnaftalenu (test č. 8).
- Tabulka 65:** Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fenanthrenu (test č. 8).
- Tabulka 66:** Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci fluoranthenu (test č. 8).
- Tabulka 67:** Množství ibuprofenu a diclofenaku adsorbované na 1 kg křemičitého písku (test č. 9).
- Tabulka 68:** Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci ibuprofenu (test č. 9).

Tabulka 69:	Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci diclofenaku (test č. 9).
Tabulka 70:	Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci ibuprofenu (test č. 10).
Tabulka 71:	Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci diclofenaku (test č. 10).
Tabulka 72:	Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci ibuprofenu (test č. 11).
Tabulka 73:	Hodnoty spolehlivosti R^2 použitých modelů při adsorpci diclofenaku (test č. 11).
Tabulka 74:	Thomasovy rychlostní konstanty při adsorpci fenolu na modifikované formy vermikulitu při jednotlivých testech.
Tabulka 75:	Thomasovy rychlostní konstanty při adsorpci indolu na modifikované formy vermikulitu při jednotlivých testech.
Tabulka 76:	Thomasovy rychlostní konstanty při adsorpci 2-methylnaftalenu na modifikované formy vermikulitu při jednotlivých testech.
Tabulka 77:	Thomasovy rychlostní konstanty při adsorpci fenanthrenu na modifikované formy vermikulitu při jednotlivých testech.
Tabulka 78:	Thomasovy rychlostní konstanty při adsorpci fluoranthenu na modifikované formy vermikulitu při jednotlivých testech.
Tabulka 79:	Thomasovy rychlostní konstanty při adsorpci ibuprofenu na modifikované formy vermikulitu při jednotlivých testech.
Tabulka 80:	Thomasovy rychlostní konstanty při adsorpci diclofenaku na modifikované formy vermikulitu při jednotlivých testech.
Tabulka 81:	Výsledky získané v pilotní zkoušce č.1 ve spolupráci s GEOtest Brno, a.s.
Tabulka 82:	Výsledky získané v pilotní zkoušce č.1 ve spolupráci s GEOtest Brno, a.s.
Tabulka 83:	Výsledky obsahu fázového uhlíku ve vzorcích adsorbovaných a desorbovaných/regenerovaných HDP-vermikulitů.
Tabulka 84:	Výsledky obsahu DOC ve fenol-čpavkové vodě.
Tabulka 85:	Obsah DOC ve vzorcích fenol-čpavkové vody před a po adsorpci.
Tabulka 86:	Výsledky obsahu uhlíku ve vzorcích adsorbovaných a regenerovaných vermikulitů.

8. PUBLIKAČNÍ ČINNOST

Články v impaktovaných časopisech

- Martin Vašina, Daniela Plachá, Marcel Mikeska, Lubomír Hružík, Grażyna Simha Martynková, Sound Absorption Study of Raw and Expanded Particulate Vermiculites Applied Physics A, DOI : 10.1007/s00339-016-0527-4. Publikováno
- Ondřej Dutko, Daniela Plachá, Marcel Mikeska, Grażyna Simha Martynková, Paweł Wróbel, Alicja Bachmatiuk, Mark H. Rümmeli, Comparison of Selected Oxidative Methods for Carbon Nanotubes: Structure and Functionalization Study (2016), Journal of Nanoscience and Nanotechnology 16 (8), 7822-7825(4), doi: 10.1166/jnn.2016.12551. Publikováno
- Daniela Plachá, Petr Stuchlík, Ondřej Dutko, Tomáš Sosna, Marcel Mikeska, Supercritical Fluid Extraction as a Method for Preparation of Submicron Particles of Cimetidine and Hydrochlorothiazide (2016), Advanced Science Letters 22, 670 - 674, doi: 10.1166/asl.2016.6988. Publikováno
- Ondřej Dutko, Ondřej Chovanec, Marcel Mikeska, Grażyna Simha Martynková, Daniela Plachá, Multi-Wall Carbon Nanotubes as Sorbents for Removal of Ibuprofen and Diclofenac from Aqueous Solutions (2016), Advanced Science Letters 22, 647 - 650, doi: 10.1166/asl.2016.6905. Publikováno
- Daniela Plachá, Miroslav Vaculík, Marcel Mikeska, Ondřej Dutko, Pavlína Peikertová, Jana Kukutschová, Kateřina Mamulová Kutláková, Jana Růžičková, Vladimír Tomášek, Peter Filip, Release of volatile organic compounds by oxidative wear of automotive friction materials, Wear, 2016. DOI: 10.1016/j.wear.2016.12.016. Publikováno.
- Kateřina Škrlová, Grażyna Simha Martynková, Veronika Holíšová, Marcel Mikeska, Zuzana Rybková, Kateřina Malachová, Daniela Plachá. Polylactide composites suitable for medical devices. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2017. Přijato.
- Tomáš Sosna, Marcel Mikeska, Ondřej Dutko, Grażyna Simha Martynková, Kateřina Škrlová, Karla Čech Barabaszová, Kateřina Dědková, Pavlína Peikertová, Daniela Plachá. Micronization of Ibuprofen Particles using Supercritical Fluid Technology. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2017. Přijato.
- Marcel Mikeska, Adam Bureček, Ondřej Dutko, Pavlína Peikertová, Jana Kupková, Lumír Hružík, Daniela Plachá. Organovermiculite as Regenerable Nanostructured Adsorbent for Treatment of Heavily Polluted Waste Water from Coke Industry. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2017. Přijato.

Články v recenzovaných časopisech

- Marta Valášková, Marcel Mikeska, Soňa Študentová, Gražyna Simha Martynková. Cordierite/steatite ceramics sintered from talc, kaolin and vermiculites in comparison with organovermiculites, Mater. Today Proc. 2018. Přijato
- Marcel Mikeska, Adam Bureček, Ondřej Dutko, Gražyna Simha Martynková, Silvie Vallová, Lumír Hružík, Daniela Plachá. Regeneration of organovermiculites after sorption process. Materials today: proceedings. 2017. Přijato.

Patenty

- Daniela Plachá, Gražyna Simha Martynková, Marcel Mikeska. Filtr pro odstranění anorganických i organických látek z kontaminovaných vod. Číslo přihlášky 2014-983, Datum zveřejnění 09.03.2016, Datum podání přihlášky 31.12.2014, Číslo ochranného dokumentu 305778, MPT B 01 D 15/00, B 01 D 29/50, B 01 D 39/14, C 02 F 1/28, C 02 F 1/42, Přihlašovatel/Majitel Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Ostrava - Poruba, CZ – platný dokument.

Poloprovoz, technologie

- Daniela Plachá, Marcel Mikeska. Dekontaminace odpadních vod s využitím organicky modifikovaného vermikulitu. Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 2015.

Prototyp, funkční vzorek

- Daniela Plachá, Marcel Mikeska, Gražyna Simha Martynková. Prototyp organicky modifikovaného vermikulitu. Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 2015.

Certifikovaná metodika

- Daniela Plachá, Marcel Mikeska, Iveta Martausová. Nakládání s použitými sorpčními materiály na bázi jílových minerálů. 2015
- Daniela Plachá, Marcel Mikeska, Adam Bureček, Iveta Martausová. Využití organicky modifikovaných jílových minerálů při dynamické sorpci. 2015

Kapitola v odborné knize

- Daniela Plachá, Dorota Marciocha, Iva Bestová, Michaela Štamborská, Marcel Mikeska, Jiří Karas. Advanced methods for organically contaminated wastewaters.

Converted fuel and not only that : selected issues, VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2015, s. 129-150, ISBN 978-80-248-3685-0

Článek nehodnocený

- Daniela Plachá, Marcel Mikeska, Grażyna Simha Martynková. Sorpční materiál na bázi organicky modifikovaného vermikulitu. *CHEMagazín*, 2015, s. 12-15, ISSN 1210-7409.

Příspěvek ve sborníku

- Daniela Plachá, Marcel Mikeska, Jiří Slabotínský. Využití jílových materiálů k přípravě ochranných protichemických prostředků. *Hazmat Protect 2014 : 11, 12. listopadu 2014*, Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany, 2014, s. 49-57, ISBN 0-000-00000-0
- Jan Najser, Ondřej Němček, Marcel Mikeska. Characterization of syngas produced from biomass gasification. MATEC Web of Conferences. 21st International Scientific Conference - The Application of Experimental and Numerical Methods in Fluid Mechanics and Energy. 2018.

Účast na konferenci

- Marcel Mikeska, Ondřej Dutko, Jana Kupková, Kateřina Dědková, Daniela Plachá. Sorption properties of organovermiculites. VŠB - Technical university of Ostrava, Czech Republic. NANOOSTRAVA 2015.
- Ondřej Dutko, Marcel Mikeska, Pavlína Peikertová, Sylva Holešová, Pavel Wrobel, Daniela Plachá. Oxidation of carbon nanotubes. VŠB - Technical university of Ostrava, Czech Republic. NANOOSTRAVA 2015.
- Marcel Mikeska, Ondřej Dutko, Jana Kupková, Kateřina Dědková, Pavlína Peikertová, Iveta Martausová, Daniela Plachá. Thermal treatment of organovermiculites used in sorption process. VŠB-Technical University of Ostrava, Czech Republic. NANOCON 2015.
- Iveta Martausová, Marcel Mikeska, Adam Bureček, Daniela Plachá. Comparison of the sorption properties of organically modified vermiculite under different sorption conditions. VŠB - Technical university of Ostrava, Czech Republic. International workshop on layered materials, Kutná Hora 2016.
- Marcel Mikeska, Iveta Martausová, Adam Bureček, Pavlína Peikertová, Jana Kupková, Daniela Plachá. Regeneration of organically modified vermiculite used in

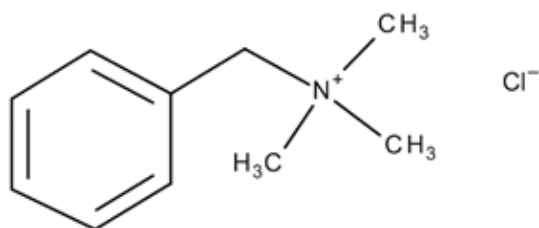
dynamic sorption process. VŠB - Technical university of Ostrava, Czech Republic. International workshop on layered material, Kutná Hora 2016.

- Daniela Plachá, Marcel Mikeska, Iveta Martausová, Grażyna Simha Martynková, Decontamination of wastewaters with the use of organically modified vermiculite, MECC 2016, 4.-8.7.2016, Košice, Slovakia, oral presentation
- Daniela Plachá, Marcel Mikeska, Iveta Martausová, Ondřej Dutko, Grażyna Simha Martynková, Organovermiculites – very effective sorption materials, Workshops on Layered Materials 2016, 5.-9.9.2016, Kutná Hora, CZ, oral presentation
- Daniela Plachá, Marcel Mikeska, Jakub Vaněk, Iva Vošáhlíková, Ondřej Dutko, Jiří Slabotínský, Interakce simulantů bojových chemických látek s matricí na bázi jílových minerálů, Hazmat Protect 2016, 9.-11.11.2016, SÚJCHBO Kamenná, CZ, oral presentation
- Daniela Plachá, Miroslav Vaculík, Jana Kukutschová, Pavlína Peikertová, Marcel Mikeska, Ondřej Dutko, Jana Kuchařová, Peter Filip, Oxidative wear of automotive friction materials and released volatile organic compounds, Eurobrake, 2016, 13.-15.6.2016, Milano, Italy

9. PŘÍLOHY

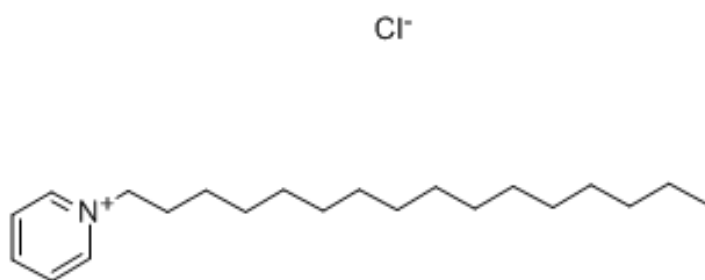
Benzyltrimethylamonium chlorid

Sumární vzorec: $C_{10}H_{16}ClN$



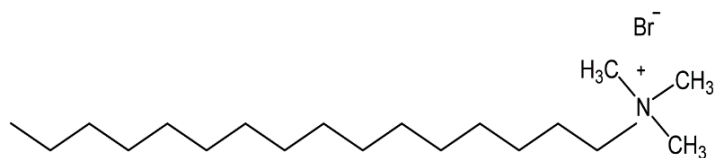
Hexadecylpyridinium bromid

Sumární vzorec: $C_{21}H_{38}BrN$



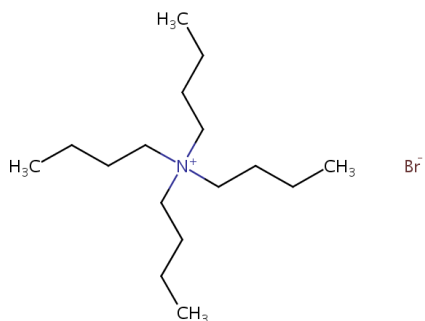
Hexadecyltrimethylamonium bromid

Sumární vzorec: $C_{19}H_{42}BrN$



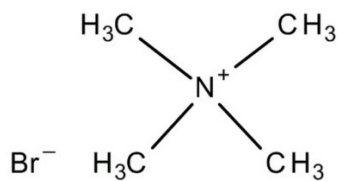
Tetrabutylamonium bromid

Sumární vzorec: $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$



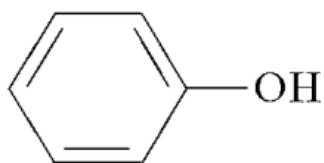
Tetramethylamonium bromid

Sumární vzorec: $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{BrN}$



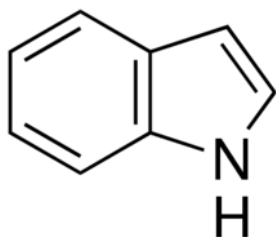
Fenol

Sumární vzorec: $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$



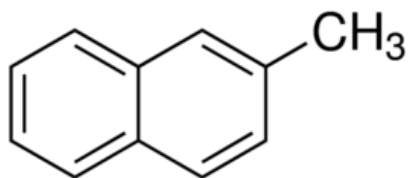
Indol

Sumární vzorec: C_8H_7N



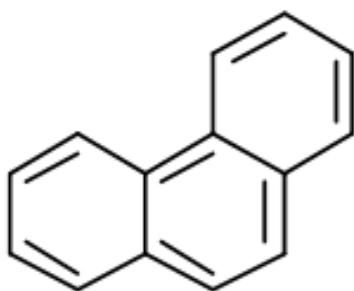
2-methylnaftalen

Sumární vzorec: $C_{10}H_7CH_3$



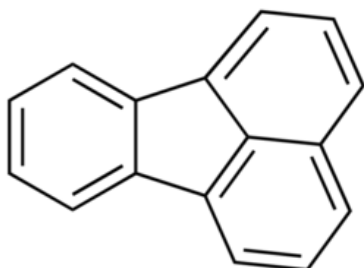
Fenanthren

Sumární vzorec: $C_{14}H_{10}$



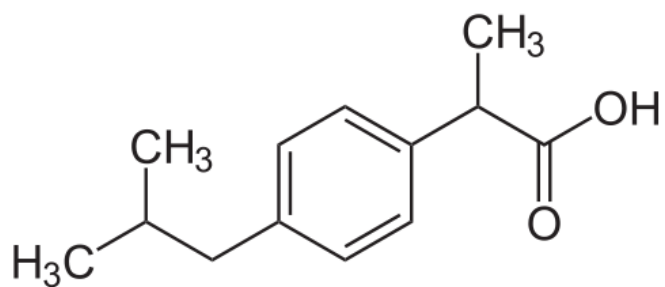
Fluoranthen

Sumární vzorec: $C_{16}H_{10}$



Ibuprofen

Sumární vzorec: $C_{13}H_{18}O_2$



Diclofenak

Sumární vzorec: $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$

